



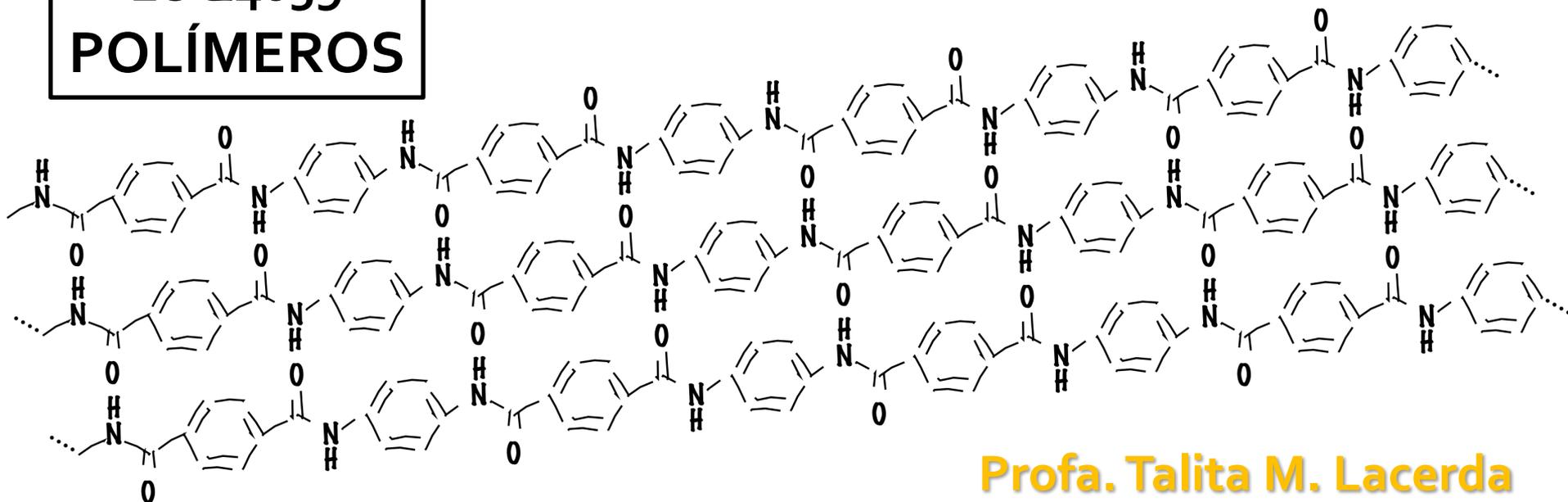
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA



LOQ4059
POLÍMEROS



Profa. Talita M. Lacerda

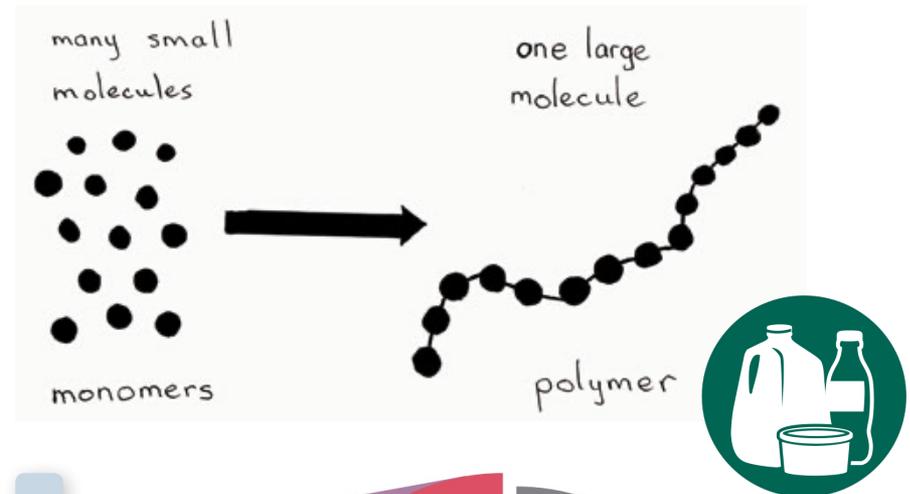
Laboratório de Biopolímeros, Biorreatores e Simulação de Processos (LBBSim)

Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena

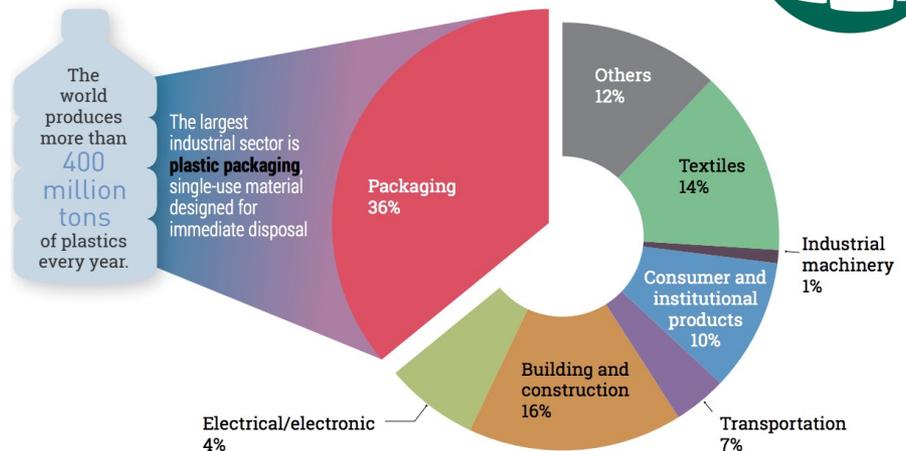
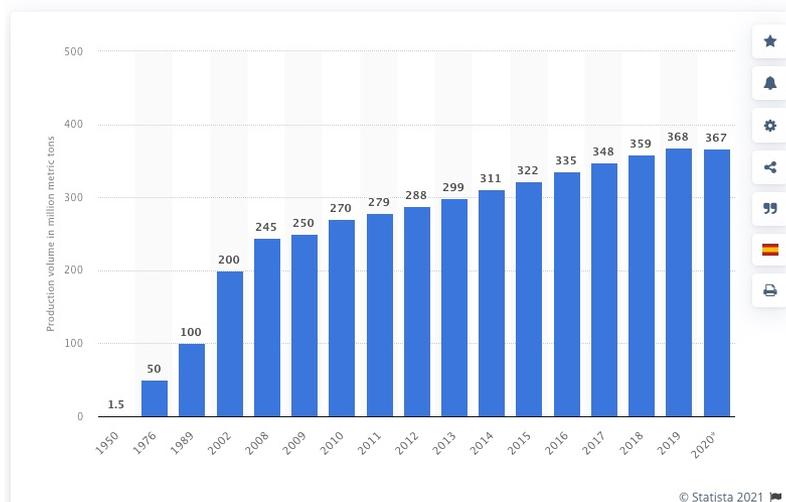
talitalacerda@usp.br

O que são polímeros?

"Plásticos" = POLÍMEROS



Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020
(in million metric tons)



~ 6% de todo petróleo extraído mundialmente é usado para a produção de **polímeros**

Macromoléculas X Polímeros

NATURAIS



grafite



diamante



amianto



amido



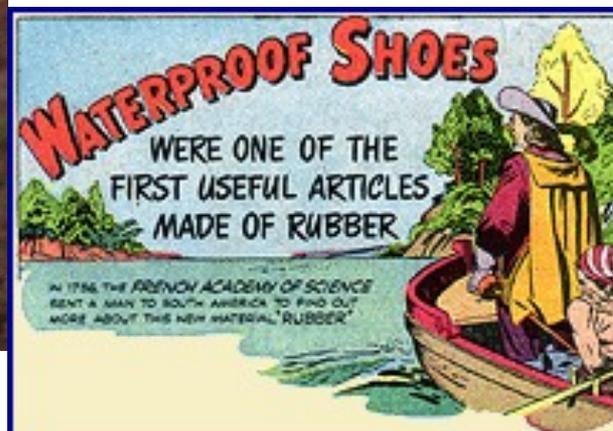
celulose



borracha natural

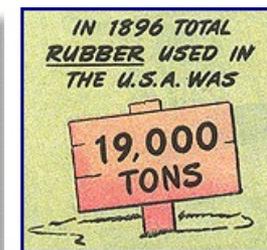
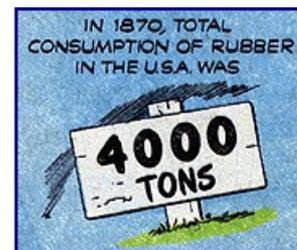
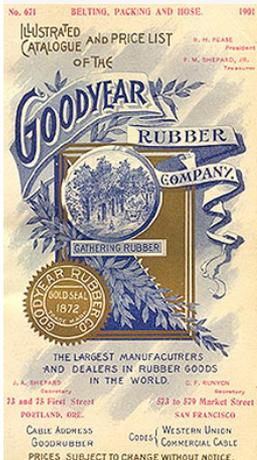
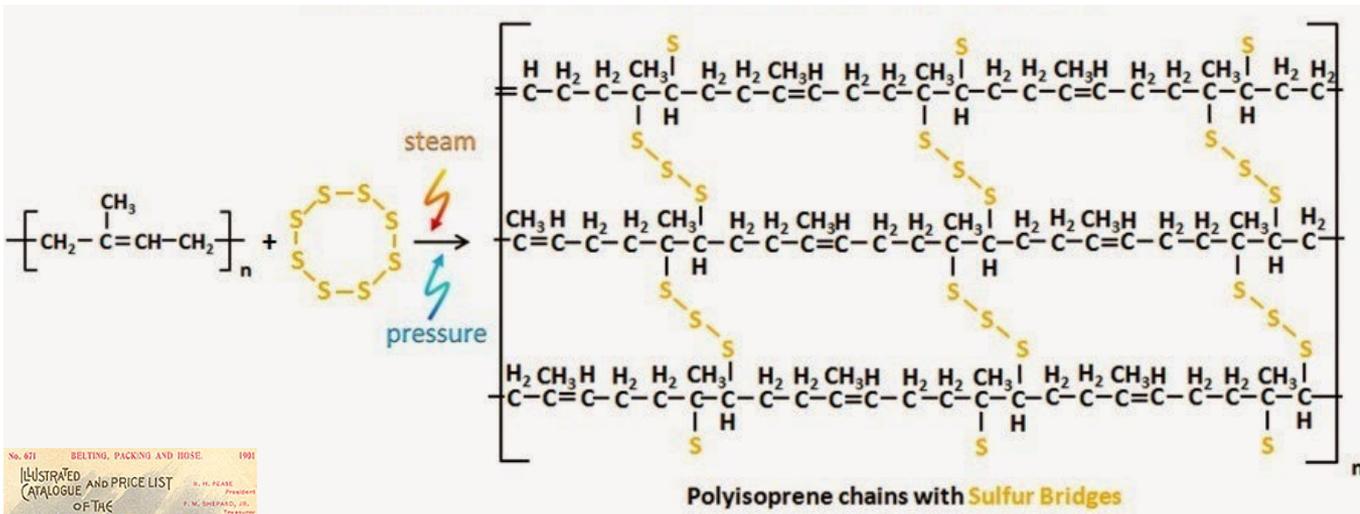
Histórico

- **Século XIV:** espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com a borracha natural (*Hevea brasiliensis*)
- ~ **1600:** Missionários observam índios fazendo sapatos com borracha crua



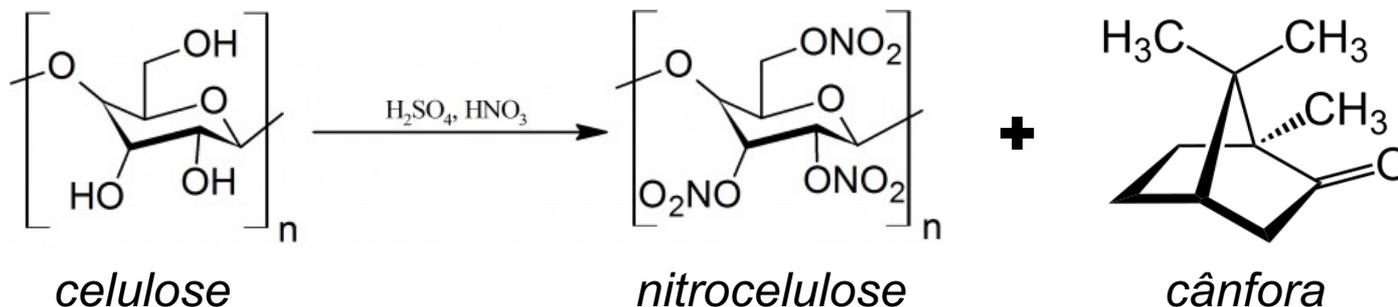
Histórico

- 1839: Charles Goodyear – vulcanização



Histórico

- **1856:** Alexander Parkes
Celulóide (nitrocelulose + cânfora)
- **Substituir o marfim na confecção de bolas de bilhar e teclas de piano**
- Altamente inflamável e explosivo

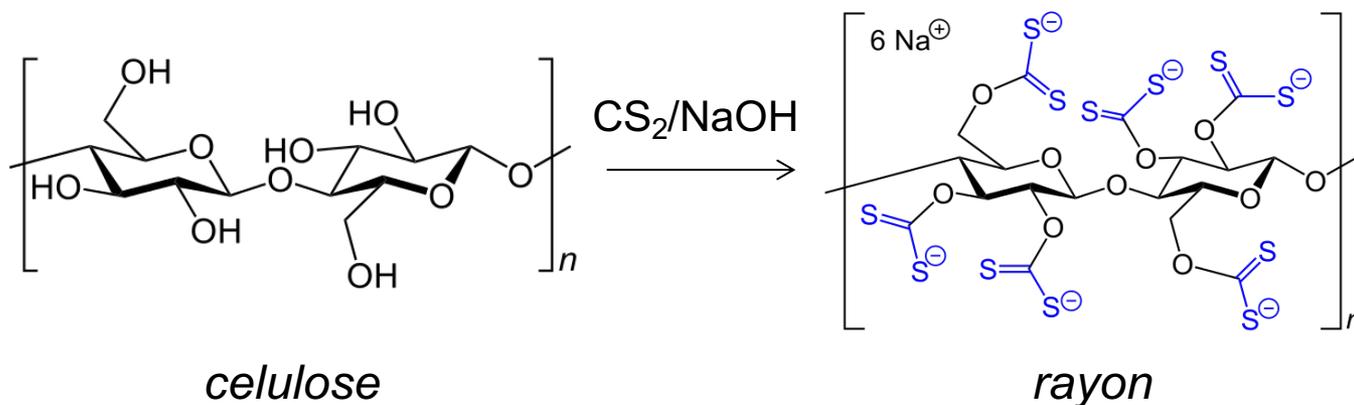


- Substituído a partir da década de 50 por **acetato de celulose**



Histórico

- **1865:** Epidemia devastou bichos-da-seda na França
- **1891:** Louis Chardonnet - *rayon*



- **1909:** Leo Baekeland – baquelite (fenol/formaldeído)
- **1917:** Primeira borracha sintética (Alemanha, 1ª Guerra Mundial)

Histórico

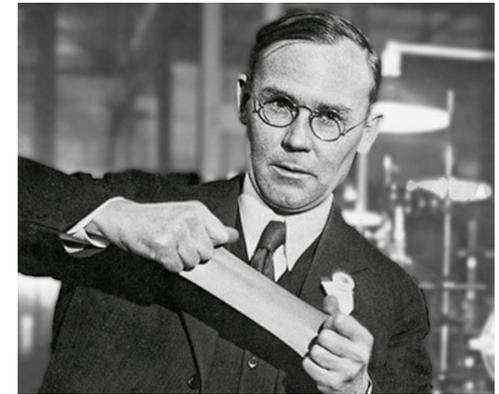
- **1920-1960:** enorme avanço no que diz respeito ao entendimento da estrutura de polímeros nativos e à síntese de polímeros “artificiais”
- **1920:** Hermann Staudinger sugere o termo “macromolécula” para descrever moléculas de alta massa molecular formadas por átomos unidos por **ligação covalente**.
- **1926:** A maioria dos químicos orgânicos não concordava – *“interações intermoleculares”*

Dusseldorf, 1926: “We are shocked like zoologists would be if they were told that somewhere in Africa an elephant was found who was 450 m long and 90 m high”



Histórico

- **1928:** Wallace Carothers Químico orgânico americano contratado pela DuPont
- **1931:** Japão dominava o mercado asiático de fibras, o que estimulou os EUA à pesquisa e ao desenvolvimento de novas fibras
- **1934:** Carothers produz nylon pela primeira vez (descoberta por acaso)
- **1937:** Patente da DuPont sobre o nylon



Histórico

- **1937:** Nylon é apresentado na feira de Nova York com o slogan “feito de carvão, ar e água”
- **1940:** 64 milhões de pares
- Utilidade adicional: confecção de pára-
quedas (II Guerra Mundial)



Histórico



The Nobel Prize in Chemistry 1953

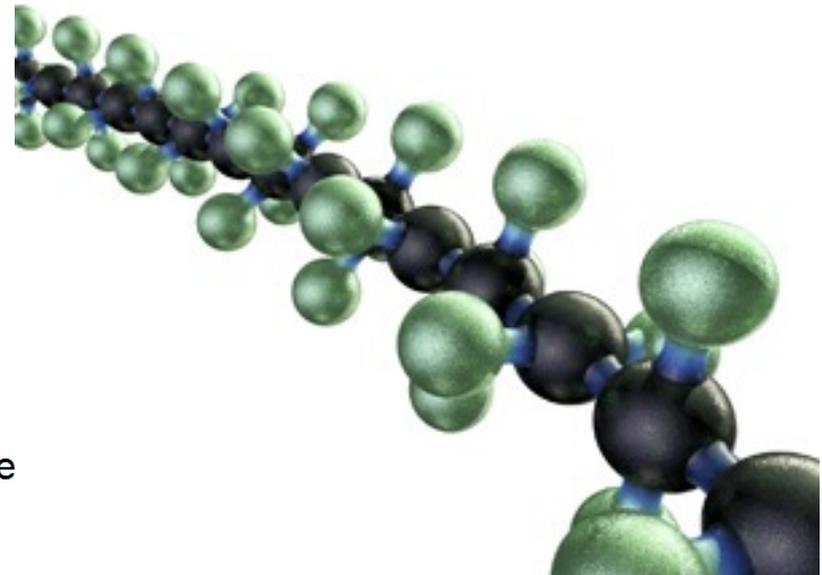
Hermann Staudinger

The Nobel Prize in Chemistry 1953



The Nobel Prize in Chemistry 1953 was awarded to Hermann Staudinger *"for his discoveries in the field of macromolecular chemistry."*

Hermann Staudinger
Prize share: 1/1

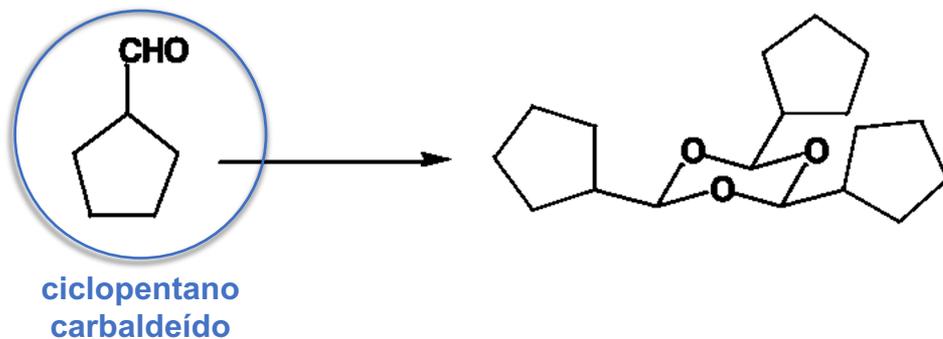
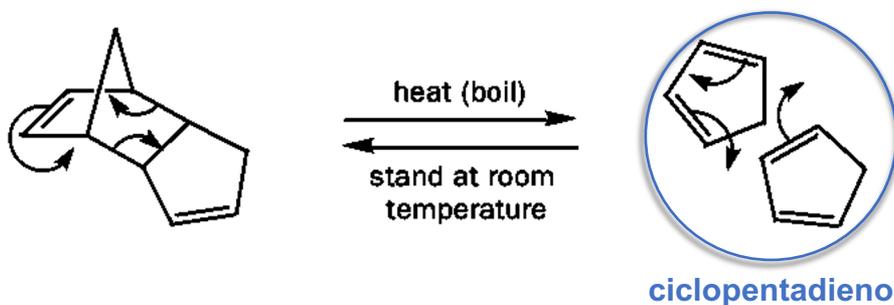


As moléculas são projetadas com especificações pré-determinadas para produzir novos materiais adaptados às necessidades humanas

2020...

Monômeros, dímeros, oligômeros...

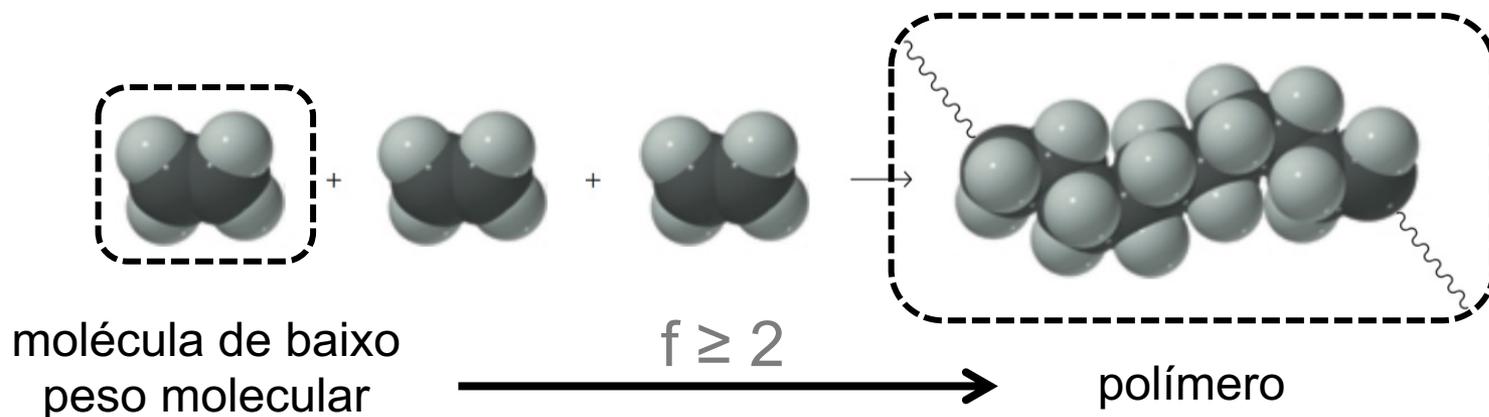
Algumas moléculas podem reagir entre si, gerando estruturas de maior massa molecular...



**Os reagentes são monômeros?
E os produtos são polímeros?**

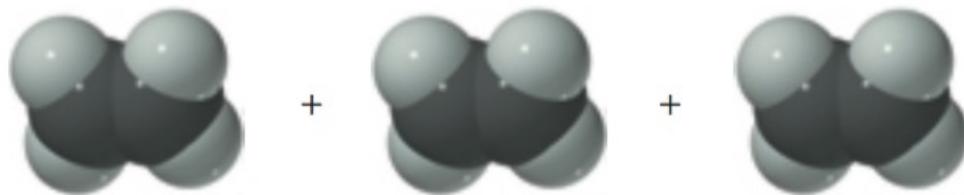
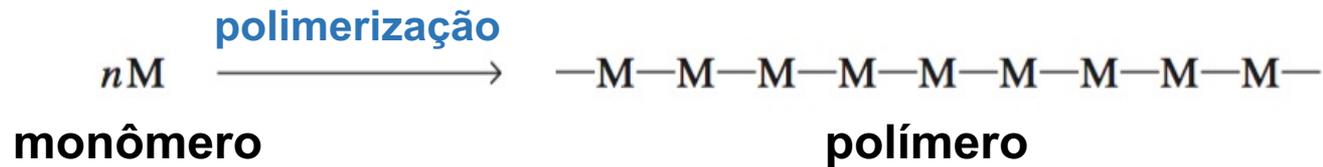
O que faz com que uma molécula seja um monômero?

Número de pontos reativos de uma molécula (f) = **funcionalidade**

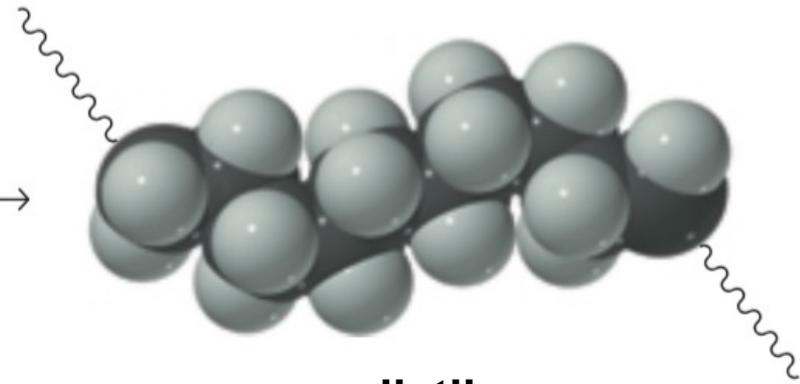


Polímeros

Devem ser entendidos a nível molecular!
Microestrutura – Propriedade – Aplicação



monômeros de etileno



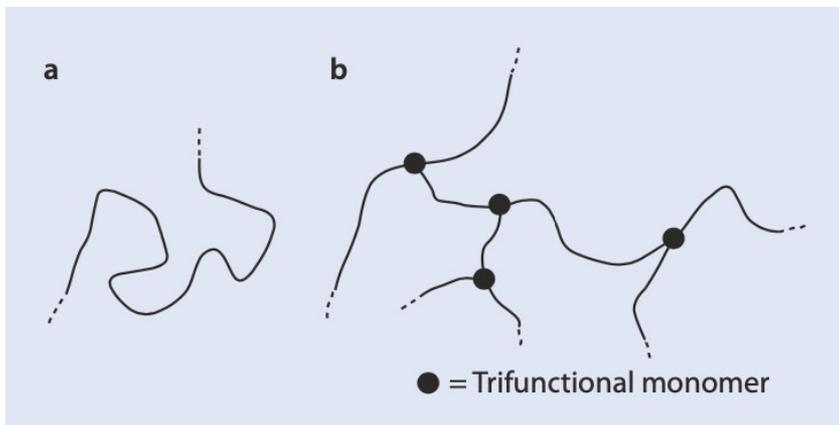
polietileno

Funcionalidade

Moléculas polifuncionais ($f \geq 3$)

Rede tridimensional

f = 2 + **f = 3** Ligações cruzadas onde houver molécula trifuncional E



Polímero reticulado ou entrecruzado

Reações de polimerização

1929: Wallace Hume Carothers

**POLÍMEROS DE
ADIÇÃO**

**POLIMERIZAÇÃO EM
CADEIA**

**CHAIN-GROWTH
POLYMERIZATION**



★1896 - †1937

**POLÍMEROS DE
CONDENSAÇÃO**

**POLIMERIZAÇÃO
EM ETAPAS**

**STEP-GROWTH
POLYMERIZATION**

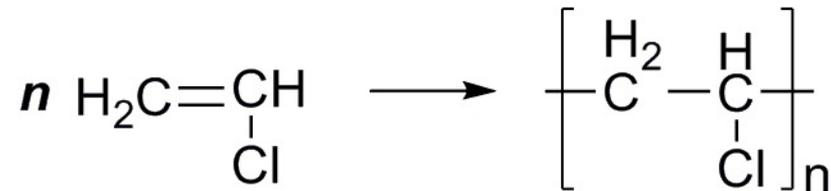
Reações de polimerização

Como se dá o crescimento da cadeia?

Polimerização em cadeia



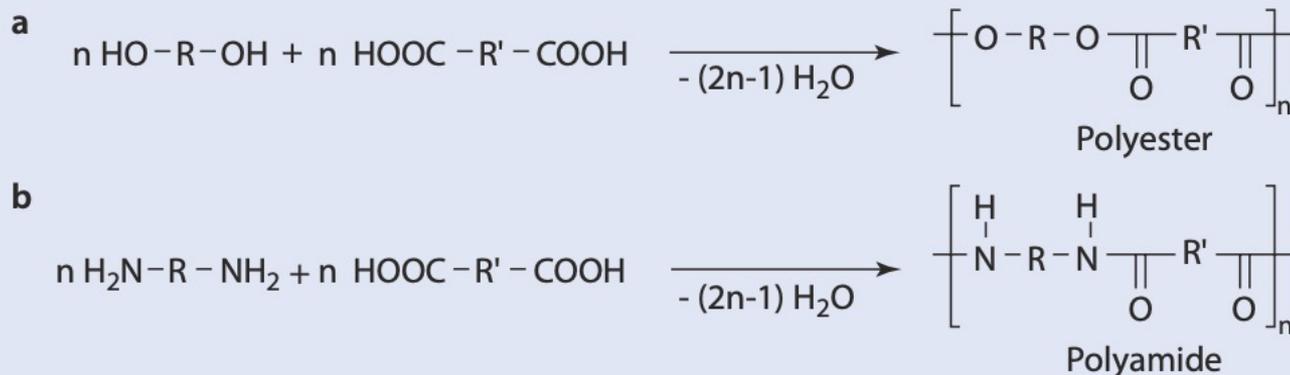
Em geral: polímeros de cadeia carbônica (PE, PP, PVC, PMMA...)



Reações de polimerização

Como se dá o crescimento da cadeia?

Polimerização em etapas

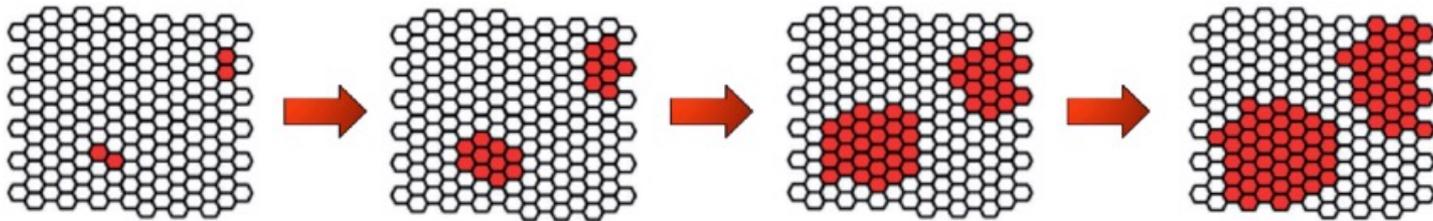


Reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (H_2O , NH_3 , HCl ...)

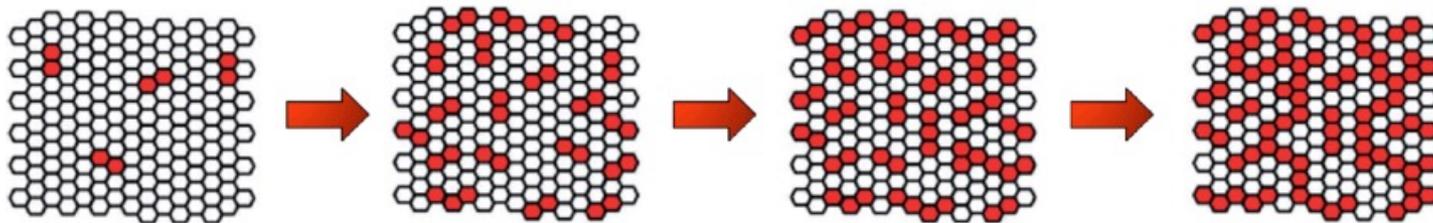
Reações de polimerização

Como se dá o crescimento da cadeia?

Polimerização em cadeia

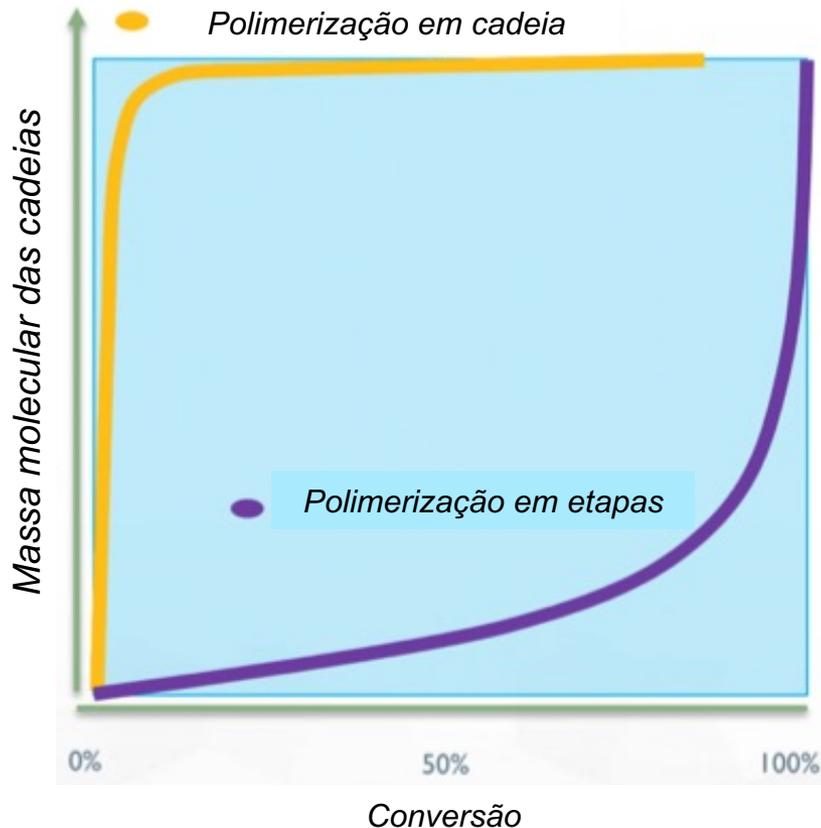


Polimerização em etapas



Reações de polimerização

Como se dá o crescimento da cadeia?



Diferenças consideráveis em relação à cinética de polimerização!

É IMPOSSÍVEL ATRIBUIR UM ÚNICO VALOR DE MASSA MOLECULAR A UM DADO POLÍMERO!!!

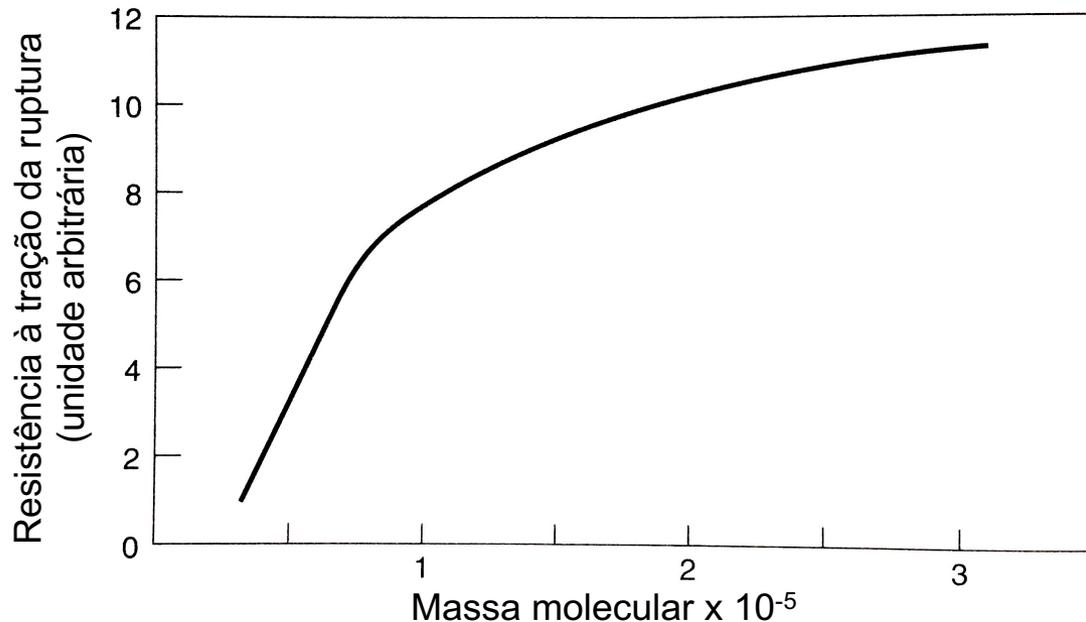
reação de polimerização: o comprimento da cadeia formada é totalmente determinado por eventos aleatórios

RESULTADO: mistura de cadeias de diferentes tamanhos. SEMPRE!

Massa molecular média

reação de polimerização: o comprimento da cadeia formada é totalmente determinado por eventos aleatórios

RESULTADO: *mistura de cadeias de diferentes tamanhos. SEMPRE!*



**POLÍMEROS NÃO SÃO
PRODUTOS HOMOGÊNEOS**

**AUSÊNCIA DE
UNIFORMIDADE
MOLECULAR**

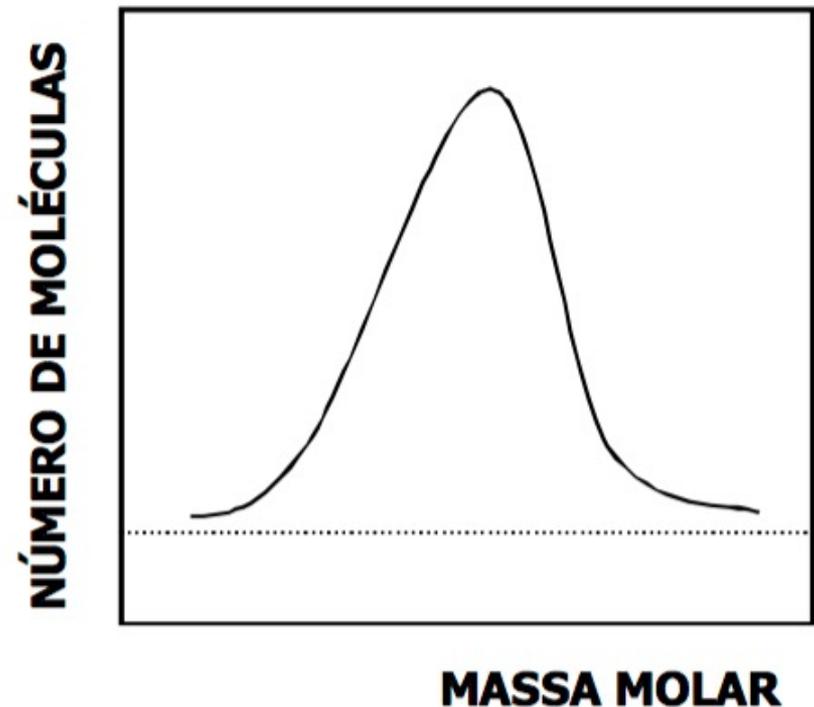
**CADEIAS COM DIFERENTES
MASSAS MOLECULARES**

Massa molecular média

*Polímeros de maneira geral:
distribuição ampla de massa molecular*

Determinada por vários fatores:

1. Monômeros
 2. Reação de polimerização
 3. Concentração e tipo de catalisador
 4. Temperatura
- ...



Massa molecular média

Valores são determinados por métodos
experimentais e matemáticos

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n}$$

Se:

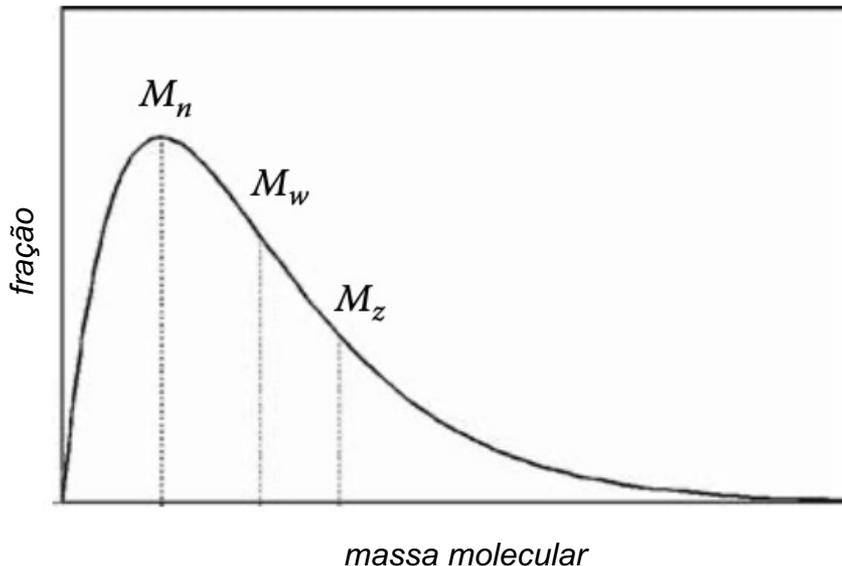
$$n = 0 \rightarrow M = M_n$$

$$n = 1 \rightarrow M = M_w$$

$$n = 2 \rightarrow M = M_z$$

Valores maiores de n:

massas moleculares médias superiores
(mais sensíveis a cadeias de maior massa
molecular; mais difícil medir com precisão)



Massa molecular média **numérica** (M_n)

Massa molecular média **ponderal** (M_w)

Massa molecular média

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{Dispersividade } (\mathcal{D}) = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Quanto mais heterogêneas forem as cadeias, maior será o valor de \mathcal{D}

Polimerização controlada: $\mathcal{D} = 1,02$ a $1,10$

Polimerização em etapas: $\mathcal{D} \sim 2,0$

Polimerização em cadeia: $\mathcal{D} = 1,5$ a 20

Grau de polimerização:

número de monômeros incorporados à cadeia de polímero

$$GP = \frac{M_w \text{ ou } M_n}{\text{massa molecular da unidade repetitiva}}$$

Massa molecular média

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$\text{Dispersividade } (\mathcal{D}) = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

EXEMPLO	Número de moléculas	Massa molecular (g.mol ⁻¹)
	100	1000
	200	10000
	200	100000

$$\overline{M}_n = \frac{(100 \times 1.000 + 200 \times 10.000 + 200 \times 100.000)}{(100 + 200 + 200)} = 44.000 \text{ g/Mol}$$

$$(\mathcal{D}) = 2,07$$

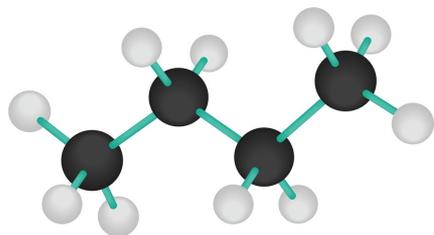
$$\overline{M}_w = \frac{(100 \times 1.000^2 + 200 \times 10.000^2 + 200 \times 100.000^2)}{(100 \times 1.000 + 200 \times 10.000 + 200 \times 100.000)} = 91.000 \text{ g/Mol}$$

Tamanho e forma das cadeias poliméricas

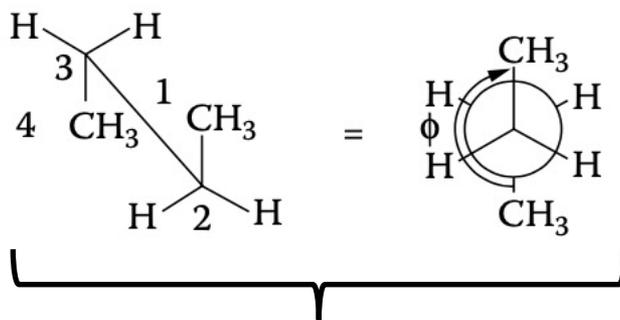
Algumas medidas do tamanho da cadeia de polímero são obtidas a partir da massa molecular.

Mas qual é, de fato, o comprimento da cadeia?

E que forma ela adota?

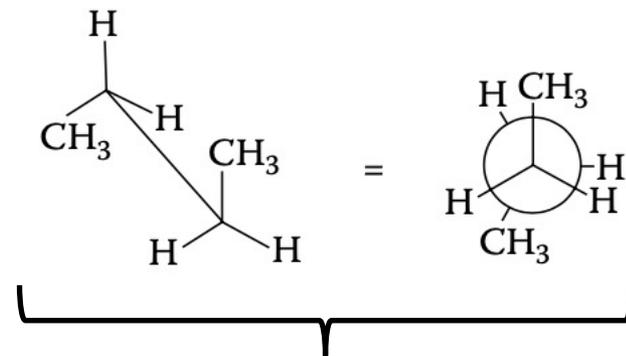


butano



**conformação
alternada**

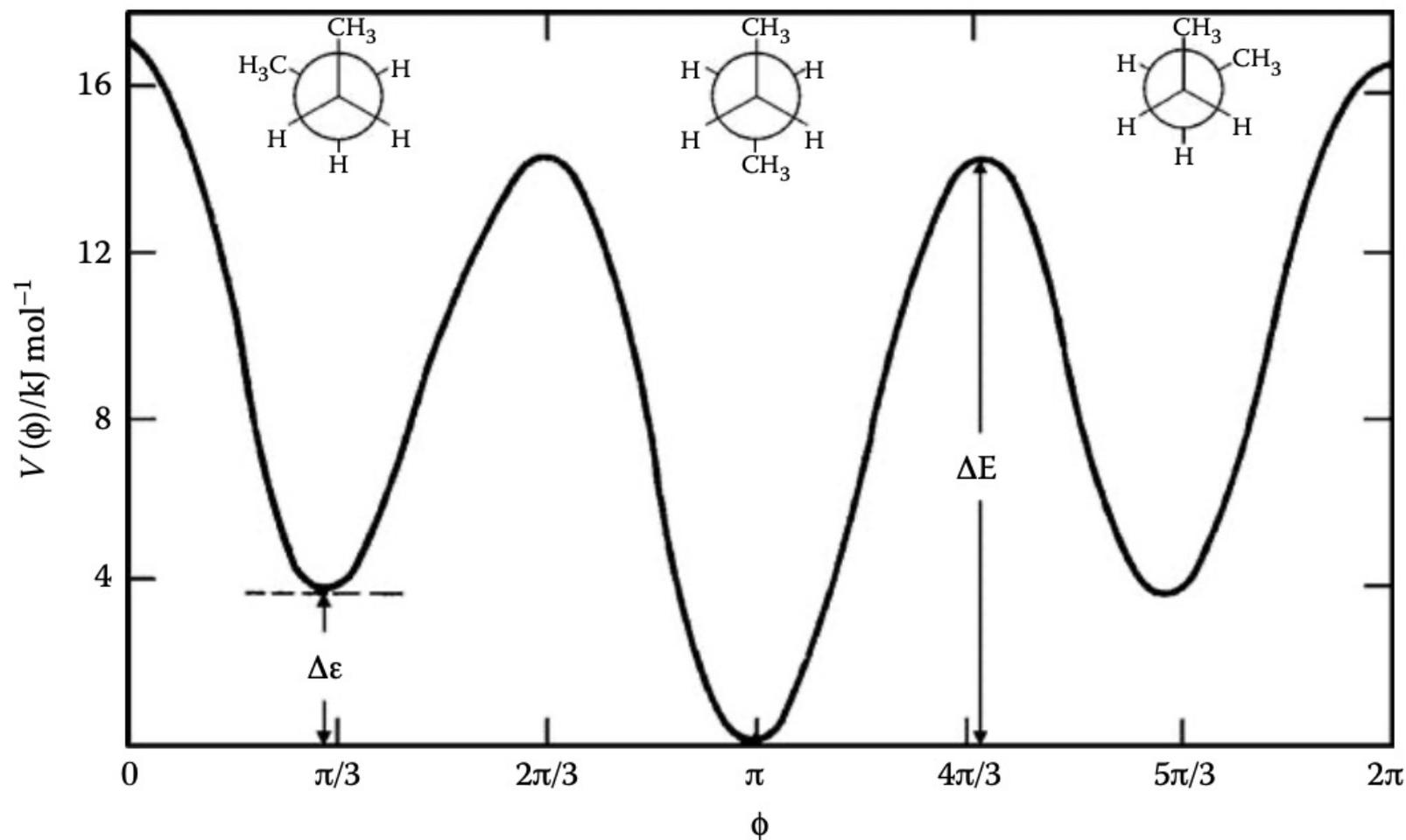
*mais estável, com a
maior separação entre
os grupos $-CH_3$*



**conformação
eclipsada**

*demanda energia para
rotação da ligação*

Tamanho e forma das cadeias poliméricas



Tamanho e forma das cadeias poliméricas

Assim: cadeia composta de átomos de carbono tetraédricos ligados uns aos outros, e a molécula pode ser representada como uma cadeia em zig-zag



Se: $M = 1,4 \times 10^5 \text{ g/mol} \rightarrow 10.000 \text{ átomos de carbono}$

**assumindo ângulo ideal de 109° e tamanho de ligação de $0,154 \text{ nm}$:
cadeia teria **1260 nm de comprimento** e **$0,3 \text{ nm}$ de diâmetro****

Tamanho e forma das cadeias poliméricas

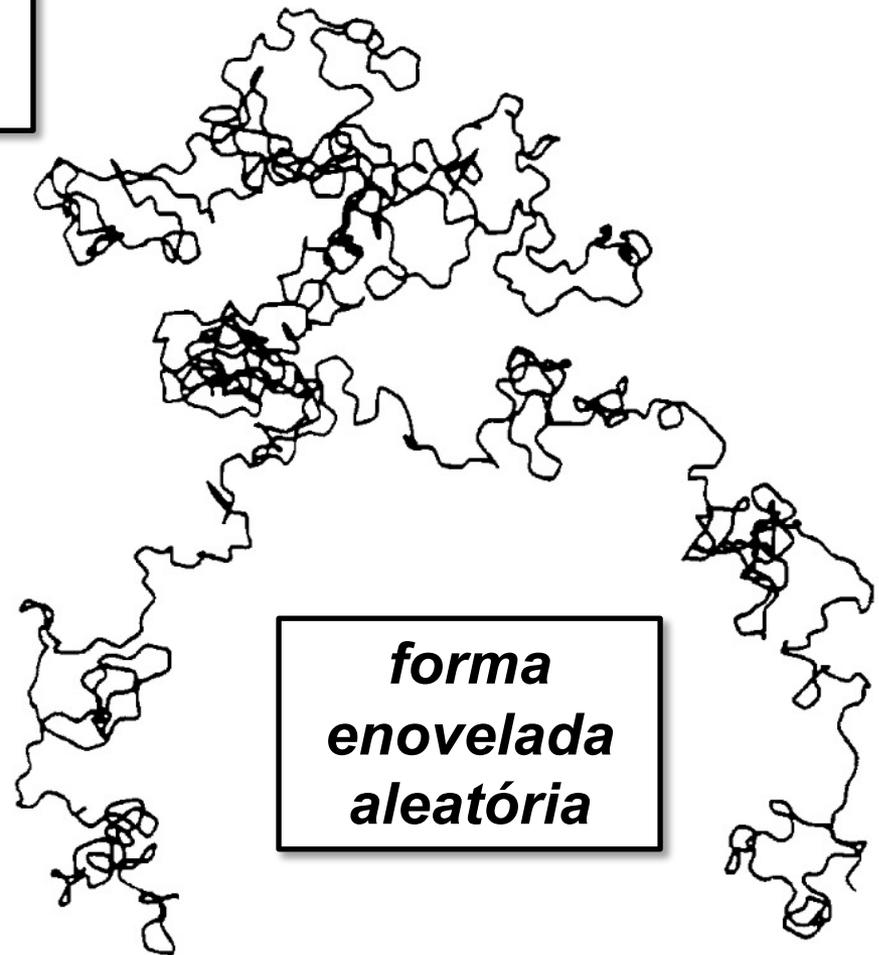
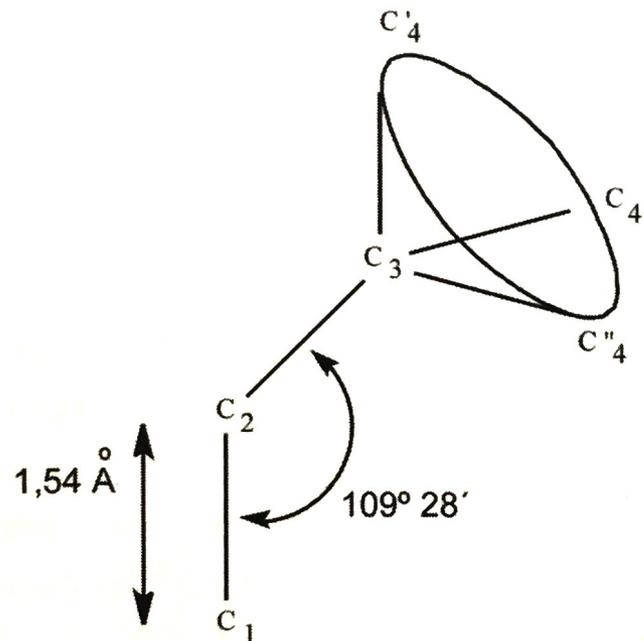
***Mas:** seria algo rígido como um arame?*



Cada átomo de carbono possui 3 estados de menor energia, portanto há $3^{10.000}$ possibilidades apenas para essa cadeia

Tamanho e forma das cadeias poliméricas

Na ausência de forças externas:

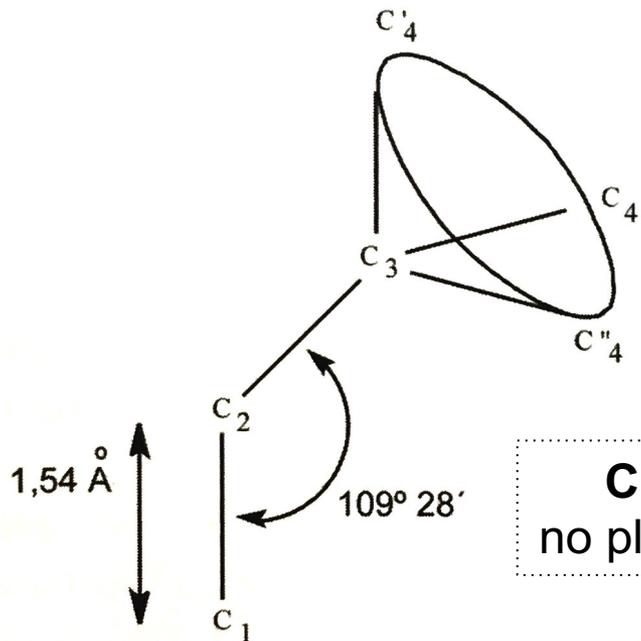


Forças moleculares primárias

Arranjos geométricos espaciais



PODEM VARIAR PELA LIVRE ROTAÇÃO DAS LIGAÇÕES SIMPLES C-C



C₁, C₂
no plano

Cadeia polimérica olefínica saturada

Milhares de ligações covalentes simples

Cada uma se posiciona com alto grau de liberdade

Alta mobilidade da cadeia polimérica

FLEXIBILIDADE

ângulo e distância de ligação
respeitados

Forças moleculares primárias

Os átomos de uma molécula estão conectados entre si por ligações primárias fortes

Covalente

Metálica

Coordenada

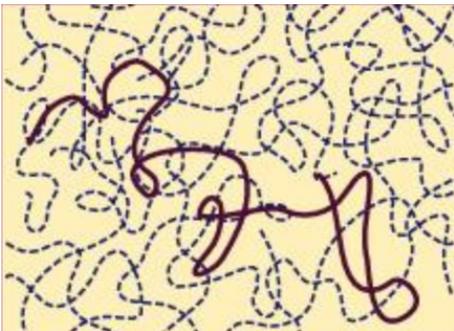
lônica ou eletrovalente

Compartilhamento de dois elétrons entre átomos

Ligação	Energia de ligação	Exemplo	Ligação	Energia de ligação	Exemplo
C≡N	213 kJ.mol ⁻¹	Poliacrilonitrila	Si-O	88 kJ.mol ⁻¹	Silicones
C≡C	194 kJ.mol ⁻¹		C-O	84 kJ.mol ⁻¹	Polié(s)ter
C=O	171 kJ.mol ⁻¹	Poliéster	C-C	83 kJ.mol ⁻¹	Polietileno
C=N	147 kJ.mol ⁻¹		S-H	81 kJ.mol ⁻¹	
C=C	147 kJ.mol ⁻¹	Polidienos	C-Cl	79 kJ.mol ⁻¹	PVC
C-F	120 kJ.mol ⁻¹	Polifluorados	C-N	70 kJ.mol ⁻¹	Poliamidas
C=S	114 kJ.mol ⁻¹		C-Si	69 kJ.mol ⁻¹	Silicones
O-H	111 kJ.mol ⁻¹	Polióis	C-S	62 kJ.mol ⁻¹	Vulcanização
C-H	99 kJ.mol ⁻¹	Polietileno	S-S	51 kJ.mol ⁻¹	Ponte de S
N-H	93 kJ.mol ⁻¹	Poliamidas	O-O	33 kJ.mol ⁻¹	Peróxidos

Forças moleculares primárias

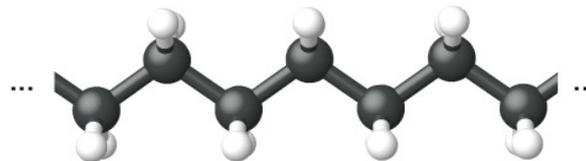
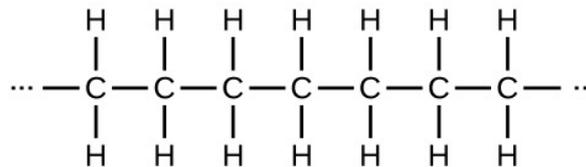
Novelo (ou aleatória)



Zig-zag planar

Estado sólido:

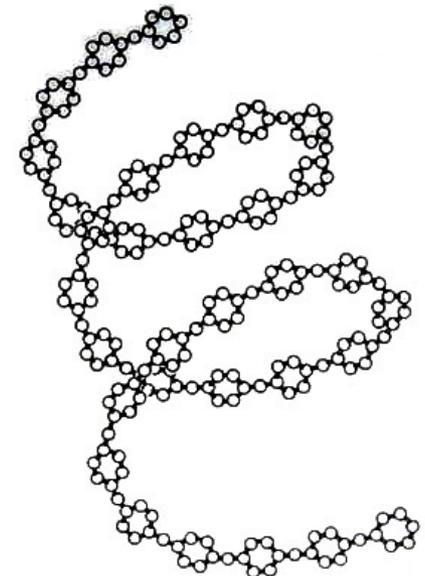
Cadeias lineares sem grupos laterais **podem se empacotar** de uma maneira regular



Helicoidal

Estado sólido:

Grupos laterais (efeito estérico) **distorcem o zig-zag**

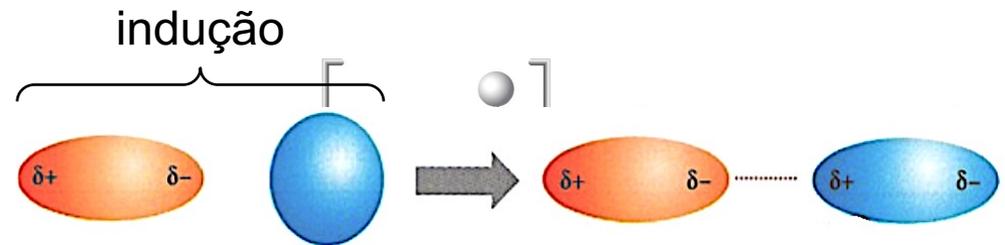


Forças moleculares secundárias

Ligações intermoleculares são forças entre segmentos de cadeias poliméricas que **aumentam** com a presença de **grupos polares** e **diminuem** com o aumento da **distância** entre moléculas.

Forças de Van der Waals

Interação dipolo-dipolo



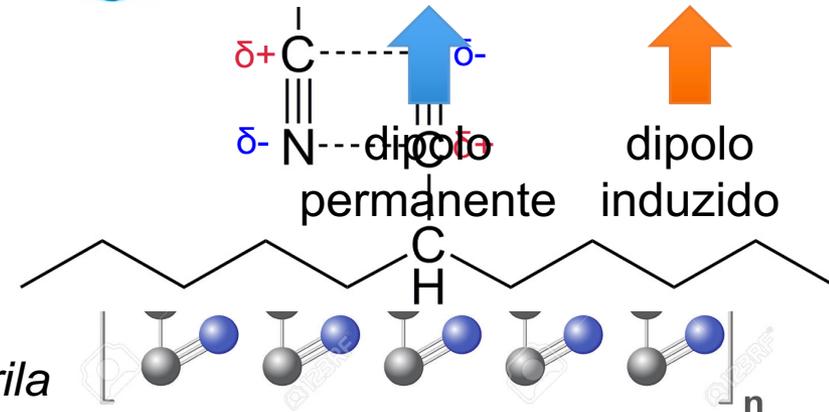
Interação dipolo-dipolo induzido

Desbalanceamento de cargas induzido por um dipolo permanente

Forças de dispersão

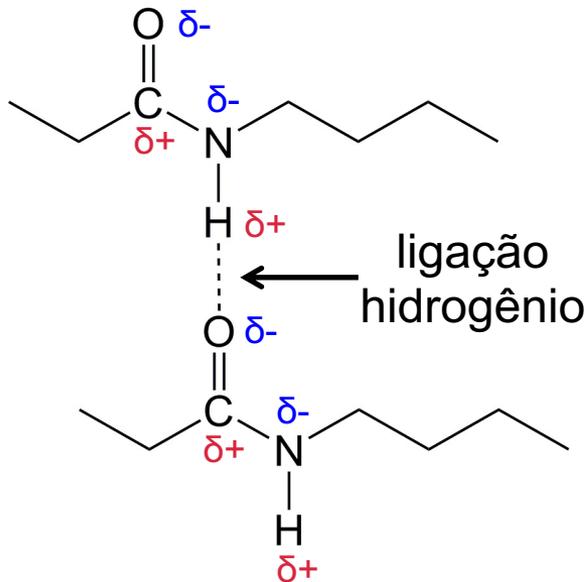
Flutuações momentâneas da nuvem eletrônica em moléculas apolares

Ligações de Hidrogênio



Forças moleculares secundárias

Ligações intermoleculares são forças entre segmentos de cadeias poliméricas que **aumentam** com a presença de **grupos polares** e **diminuem** com o aumento da **distância** entre moléculas.



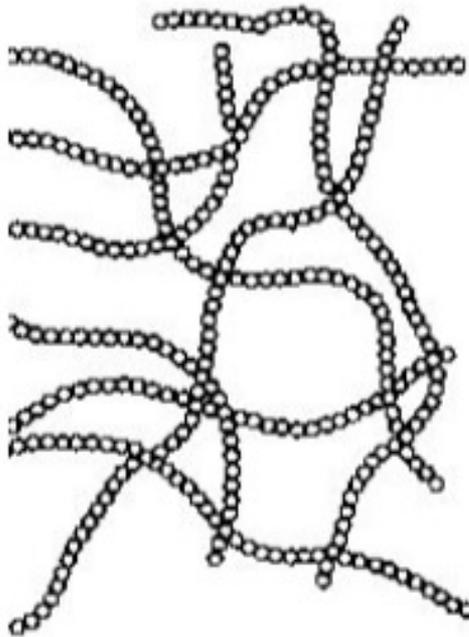
Ligações de Hidrogênio

Ex. Poliamidas

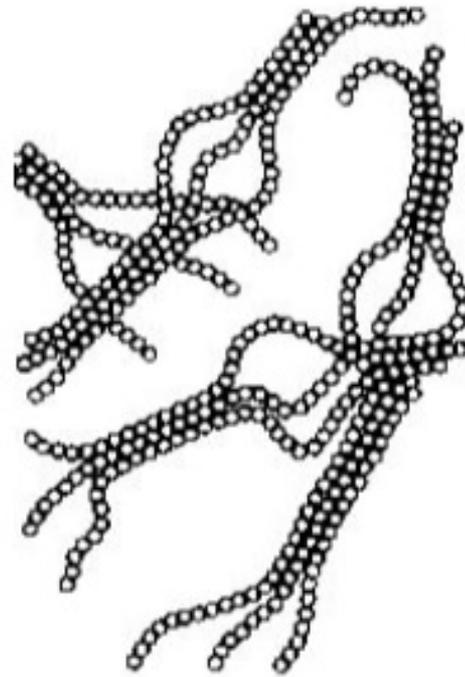
Temperatura de fusão (T_m) do nylon 6,6 é **130 °C maior** que a do polietileno de alta densidade (apenas forças secundárias de dispersão)

Forças moleculares secundárias

POSSIBILITAM A FORMAÇÃO DE REGIÕES CRISTALINAS ENTRE CADEIAS POLIMÉRICAS!!!



amorfo

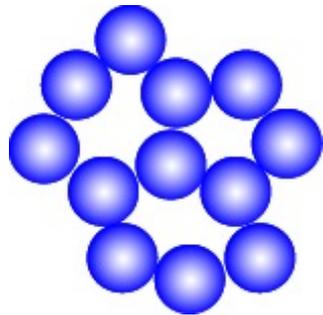


semi-cristalino

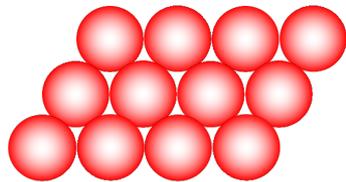
Observação: Estrutura Cristalina

Disposição espacial dos átomos em uma molécula; disposição espacial relativa entre moléculas em uma amostra

ESTADO SÓLIDO



*empacotamento
aleatório*



*empacotamento
ordenado*

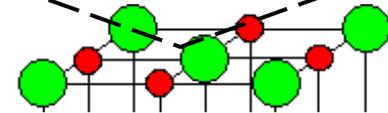


alta energia de ligação

Estrutura Cristalina

Arranjo periódico de longa
sequência de átomos/íons

Alto nível de organização

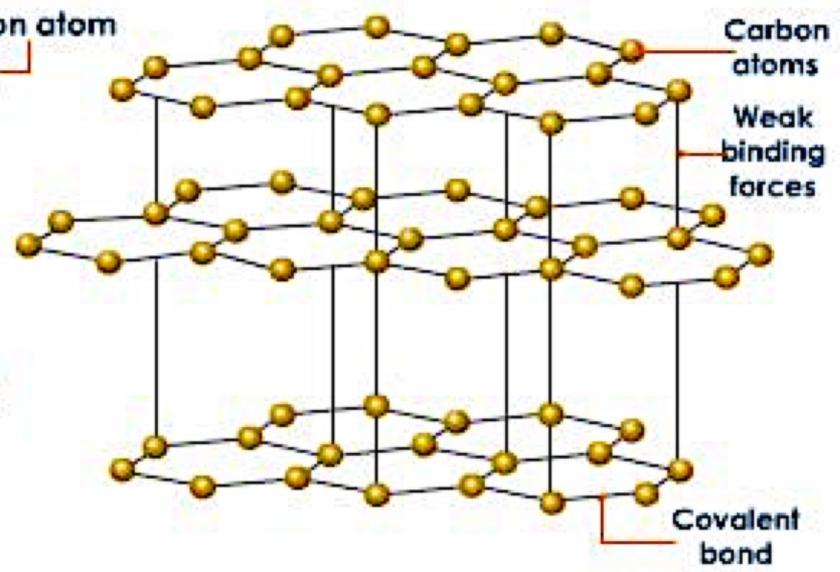
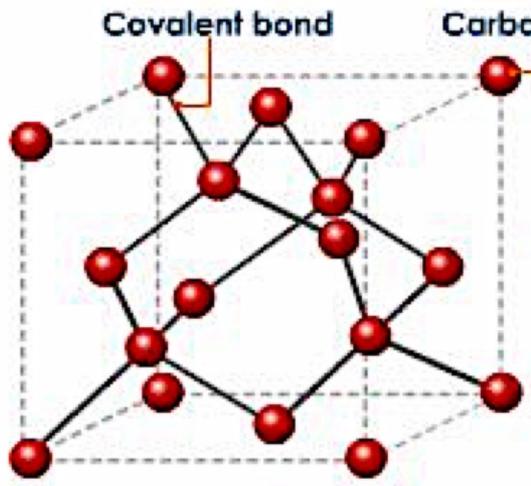


Todos os METAIS
Muitas CERÂMICAS
Alguns POLÍMEROS

Observação: Estrutura Cristalina



DIAMANTE

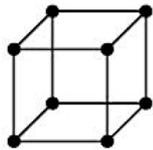


GRAFITE

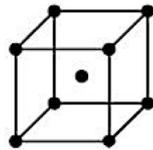
Observação: Estrutura Cristalina

CÉLULA UNITÁRIA:

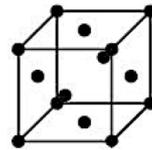
menor “volume” que se repete e contém o padrão de um cristal



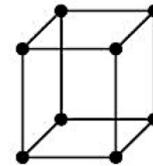
Simple cubic



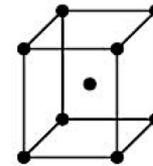
Body-centered cubic



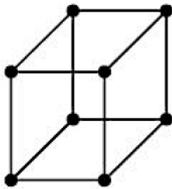
Face-centered cubic



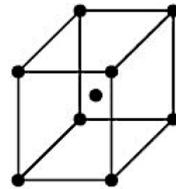
Simple tetragonal



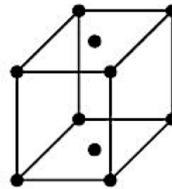
Body-centered tetragonal



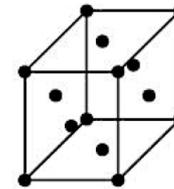
Simple orthorhombic



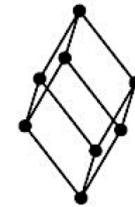
Body-centered orthorhombic



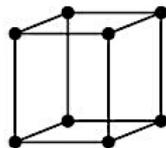
Base-centered orthorhombic



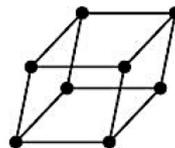
Face-centered orthorhombic



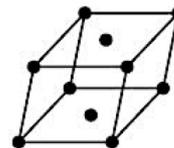
Rhombohedral



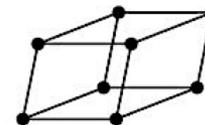
Hexagonal



Simple monoclinic



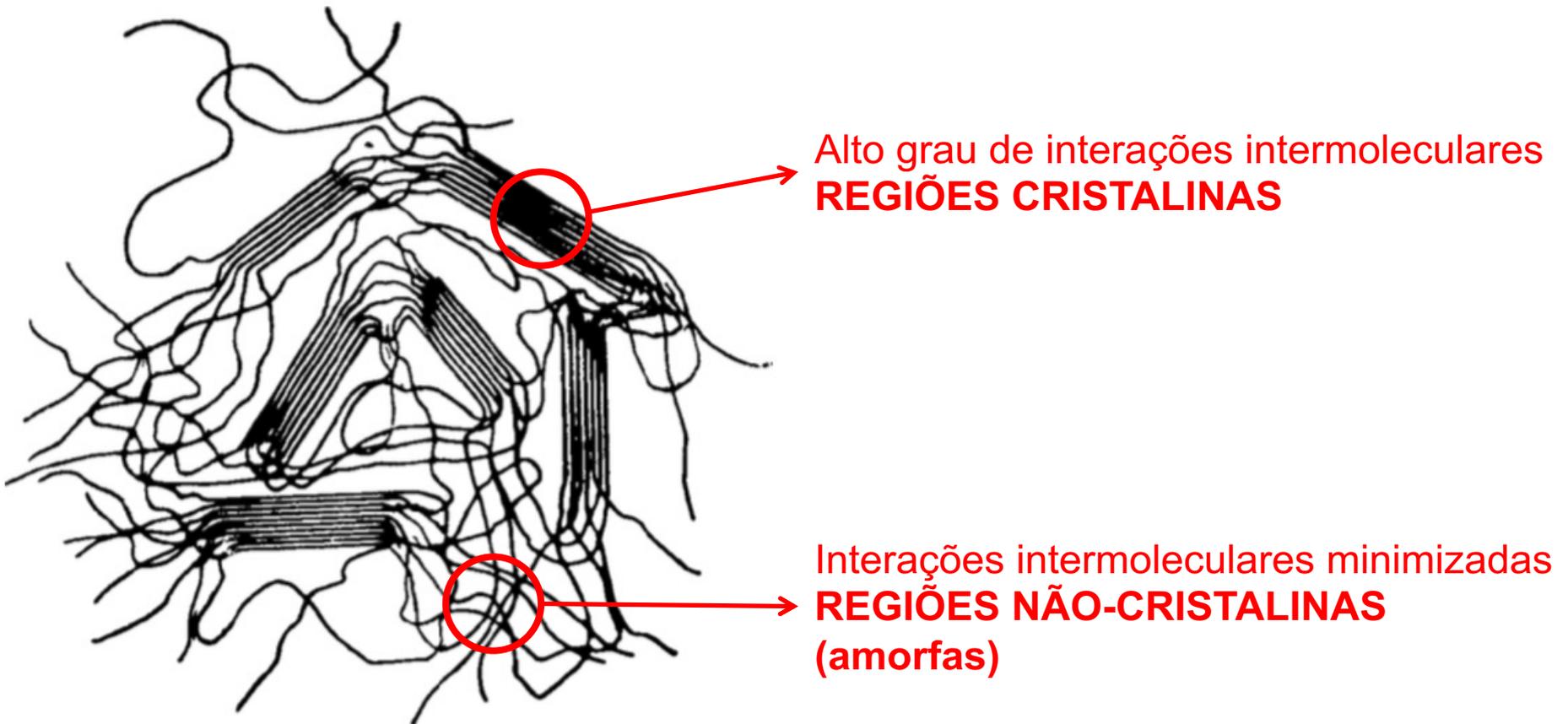
Base-centered monoclinic



Triclinic

Forças moleculares secundárias

MODELO DA MICELA FRANJADA (Staudinger – 1920)



Forças moleculares secundárias

MODELO DA MICELA FRANJADA (Staudinger – 1920)



- ✓ Material semi-cristalino: região cristalina + região amorfa;
- ✓ Grau de cristalinidade = % de cristalinidade;
- ✓ Polímeros cristalinos: HDPE, PP isotático, Nylon 6,6, etc.

Cristalinidade: impacto direto nas propriedades térmicas dos polímeros