



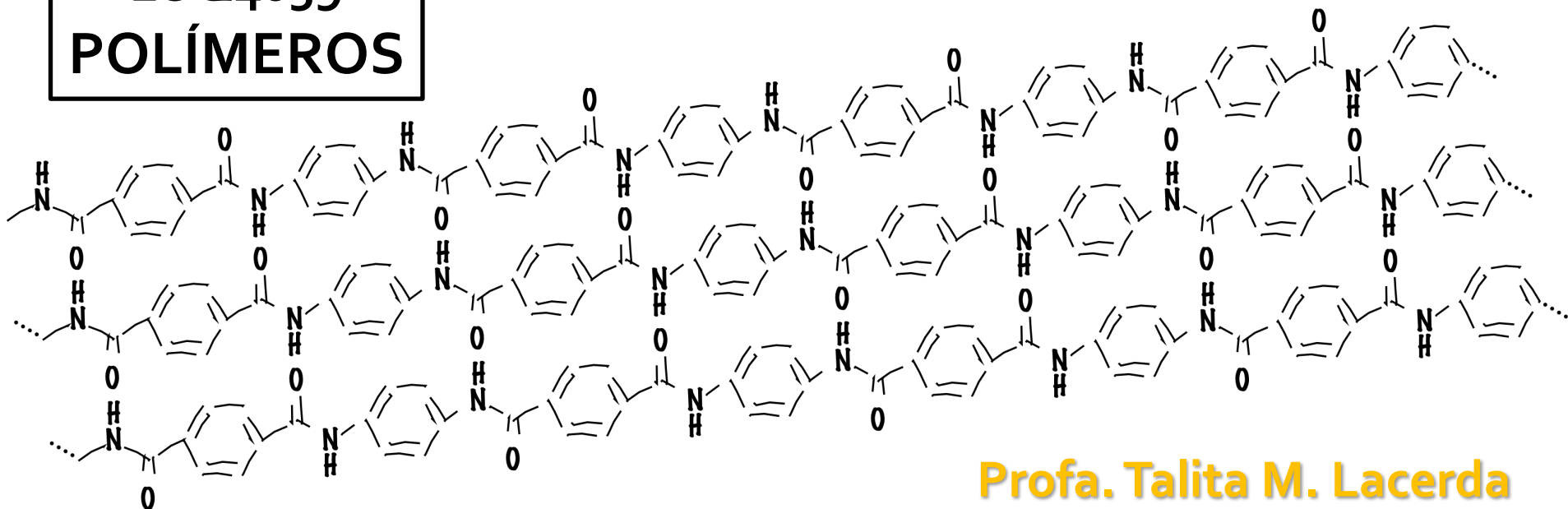
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA



LOQ4059
POLÍMEROS



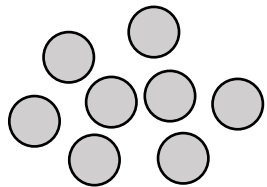
Profa. Talita M. Lacerda

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

Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena

talitalacerda@usp.br

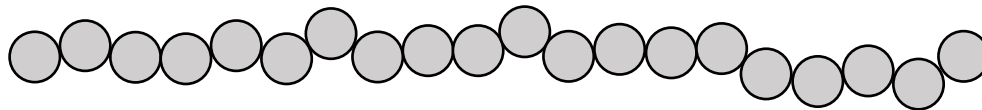
POLÍMEROS



monômeros



polimerização/síntese de polímeros

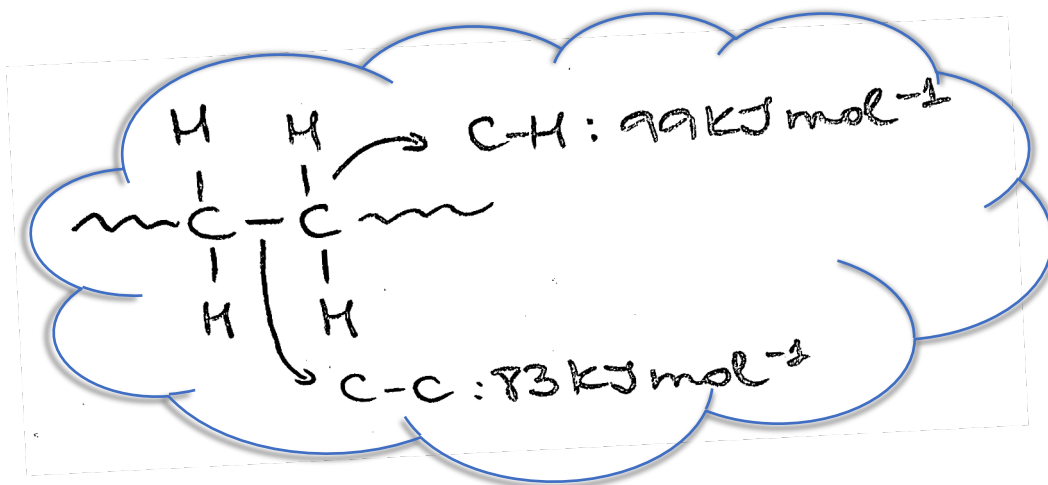


ligações covalentes
(fortes)

Forças moleculares primárias

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

Compartilhamento de dois elétrons entre átomos



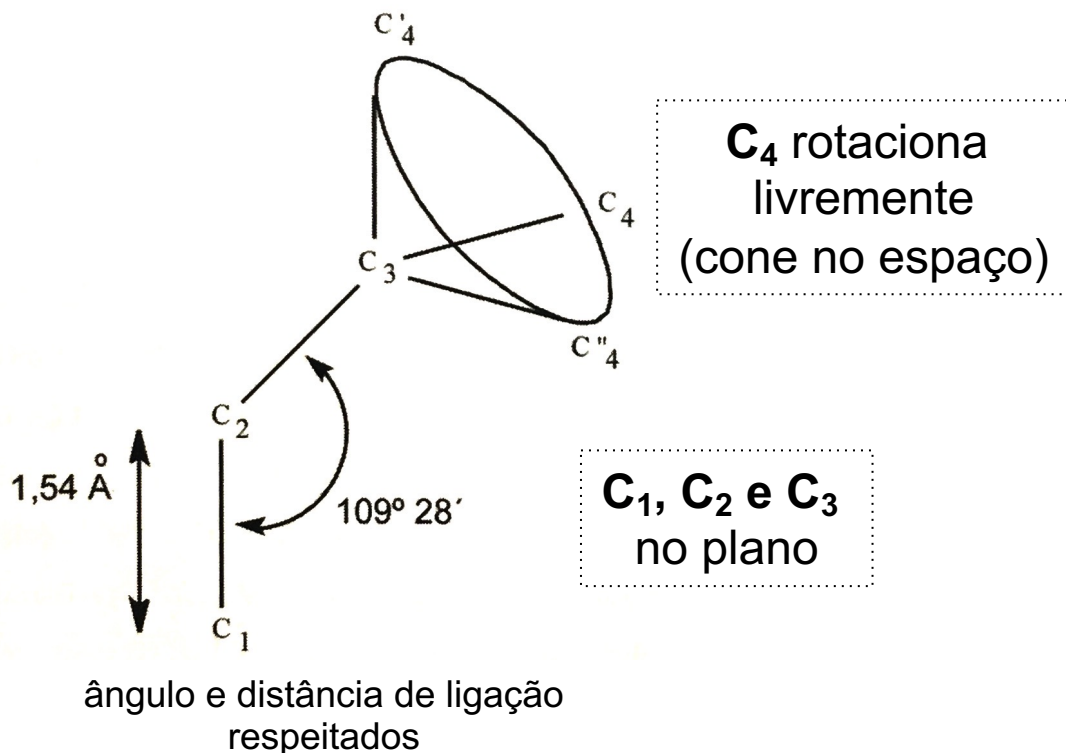
as forças moleculares primárias determinam a **conformação** e a **configuração** da cadeia polimérica

Ex. polietileno

Forças moleculares primárias

Conformação da cadeia polimérica

DISPOSIÇÃO ESPACIAL DA CADEIA DE POLÍMERO; PODE VARIAR EM FUNÇÃO DA POSSIBILIDADE DE ROTAÇÃO DAS LIGAÇÕES



Cadeia polimérica olefínica saturada

Milhares de ligações covalentes simples

Cada uma se posiciona com alto grau de liberdade

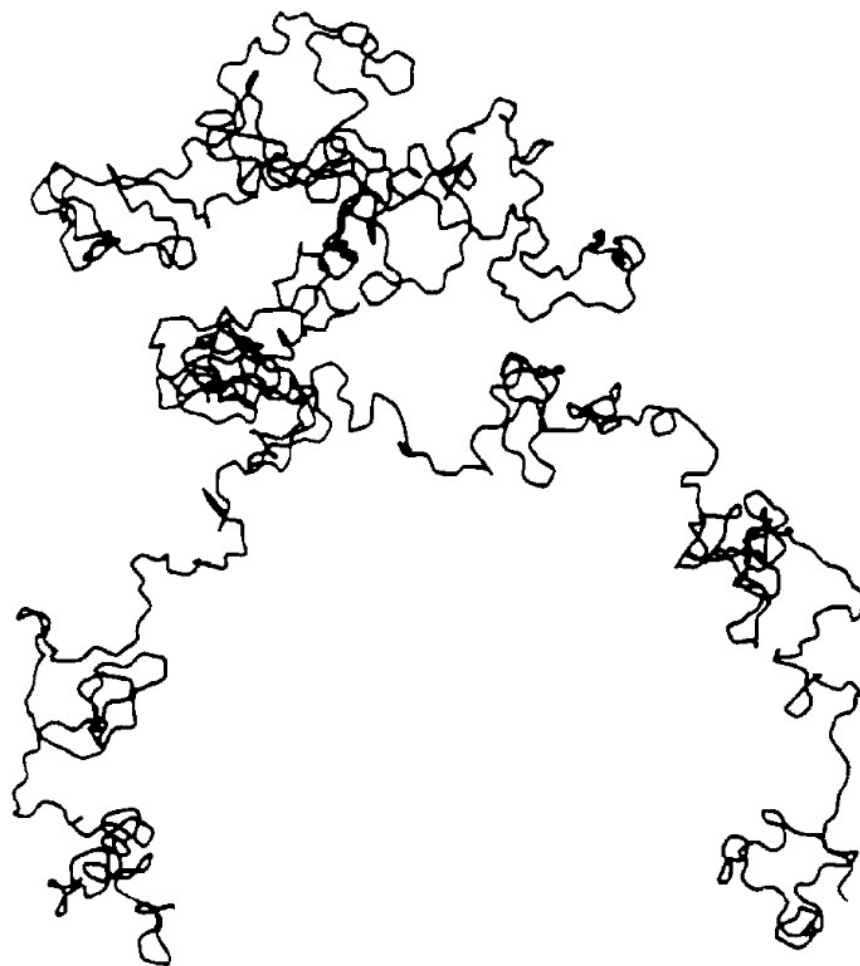
Alta mobilidade da cadeia polimérica

FLEXIBILIDADE

Forças moleculares primárias

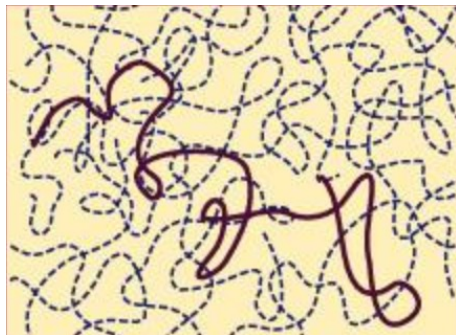
*na ausência de forças
externas*

*forma
enovelada
aleatória*



Forças moleculares primárias

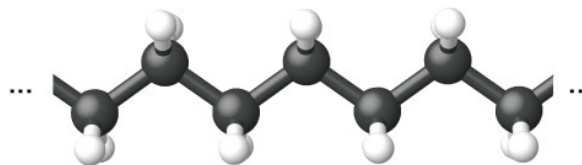
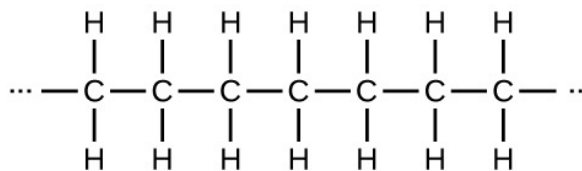
Novelo (ou aleatória)



Zig-zag planar

Estado sólido:

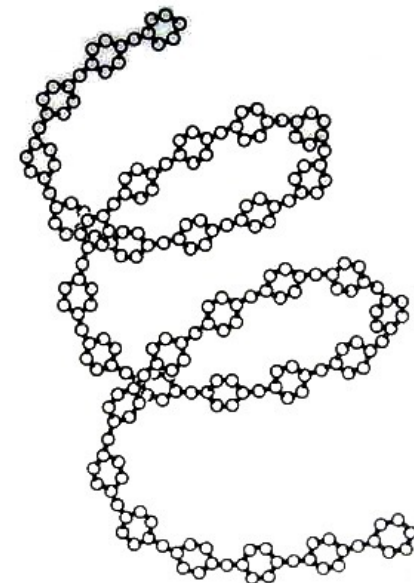
Cadeias lineares sem grupos laterais **podem se empacotar** de uma maneira regular



Helicoidal

Estado sólido:

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



Forças moleculares primárias

Configuração da cadeia polimérica

COMO SE DÁ O “ENCAIXE” ENTRE MONÔMEROS - ISOMERIA!
EM POLÍMEROS HÁ DOIS TIPOS DE ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS: ISÔMEROS
GEOMÉTRICOS E ESTEREOISÔMEROS

A CONFIGURAÇÃO É DEFINIDA DURANTE A POLIMERIZAÇÃO

Forma de encadeamento

Isomeria cis/trans/vinil

Taticidade

Forças moleculares primárias

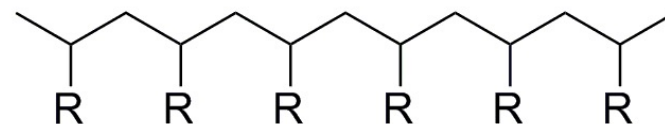
Forma de encadeamento



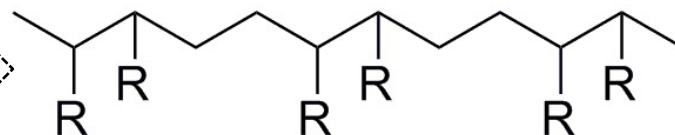
Carbono "cauda"

TRÊS POSSÍVEIS
TIPOS DE
ENCADEAMENTO

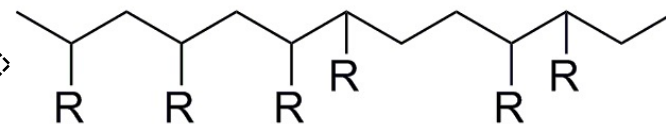
cabeça-cauda



cabeça-cabeça
ou cauda-cauda



misto

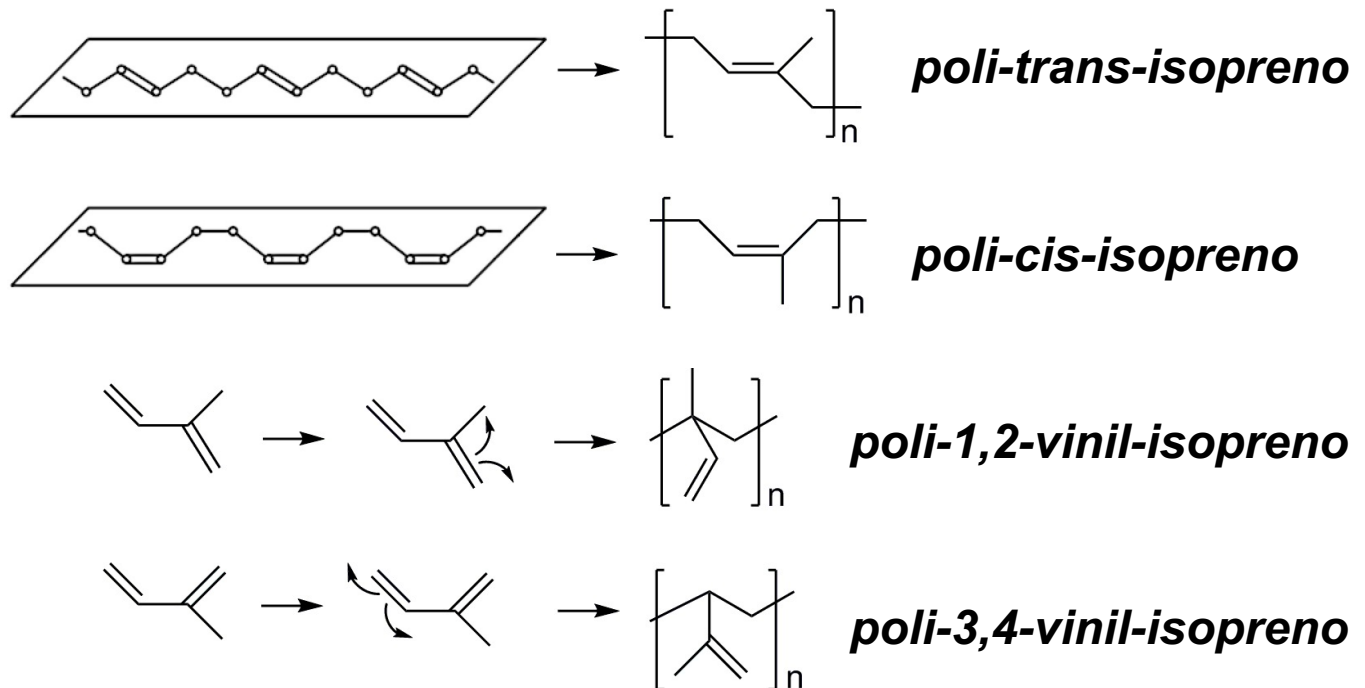
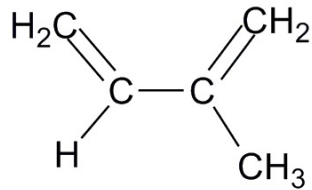
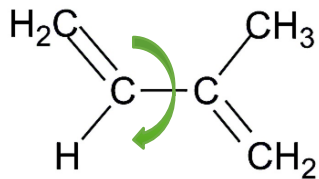


Configuração das cadeias poliméricas

Isomeria cis/trans/vinil

DIENOS

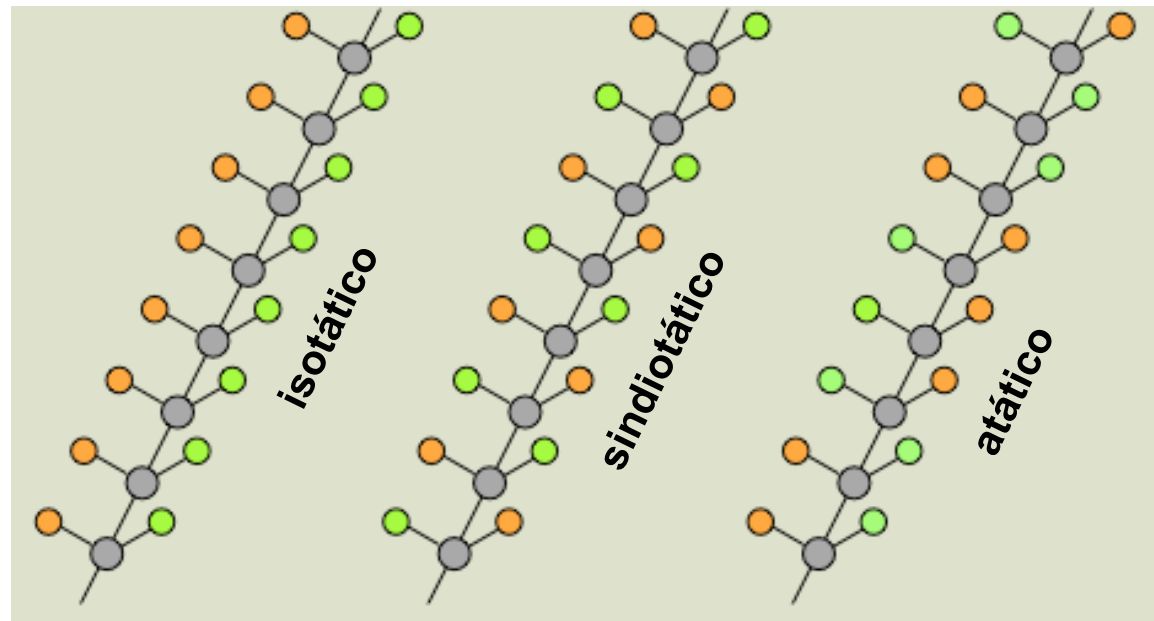
Ex. isopreno



Configuração das cadeias poliméricas

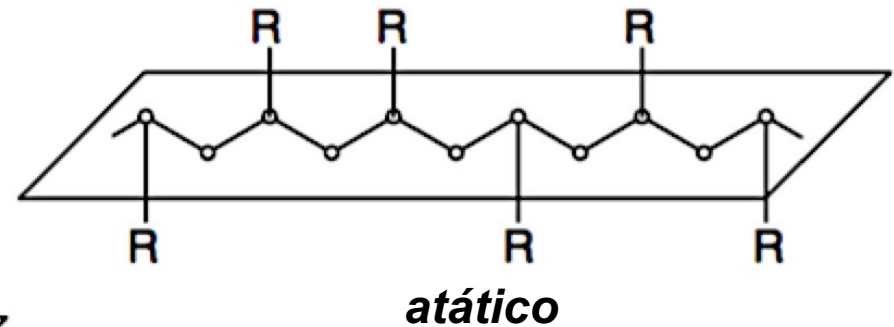
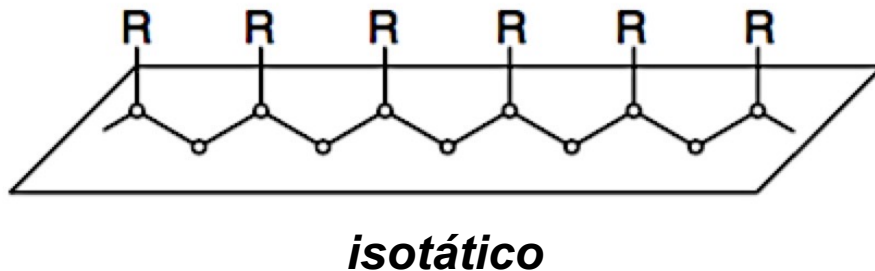
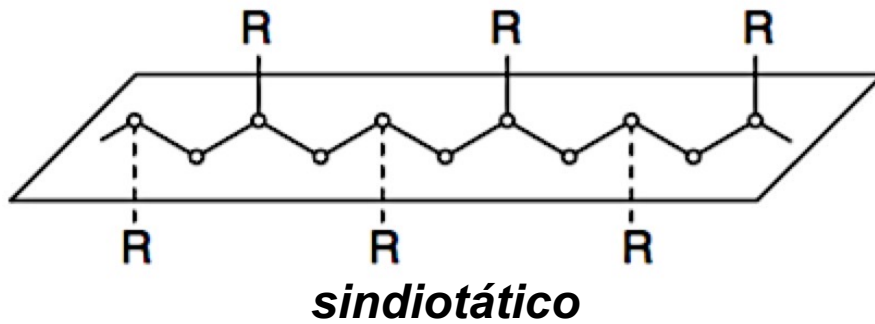
Taticidade

REGULARIDADE
ESPACIAL

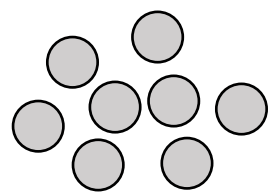


Configuração das cadeias poliméricas

Taticidade



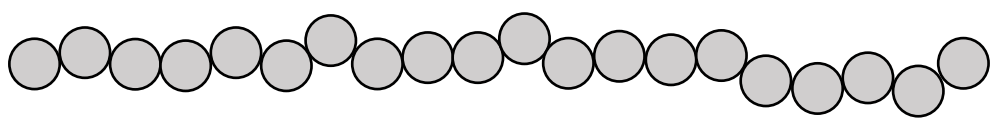
Polímeros



monômeros

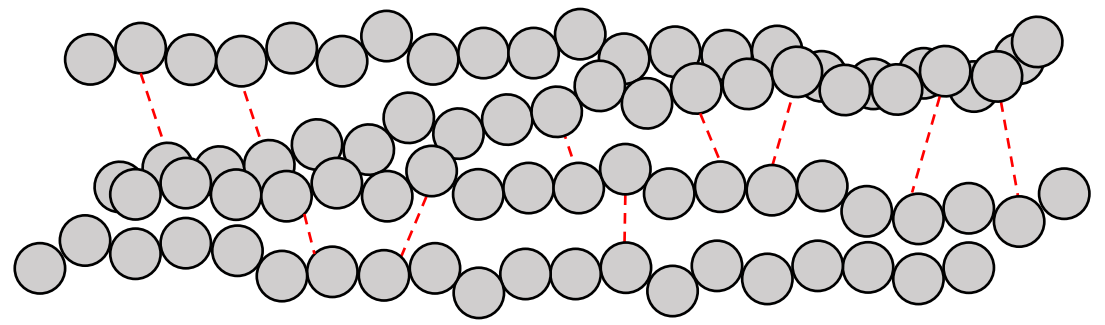


polimerização/síntese de polímeros



ligações covalentes
(fortes)

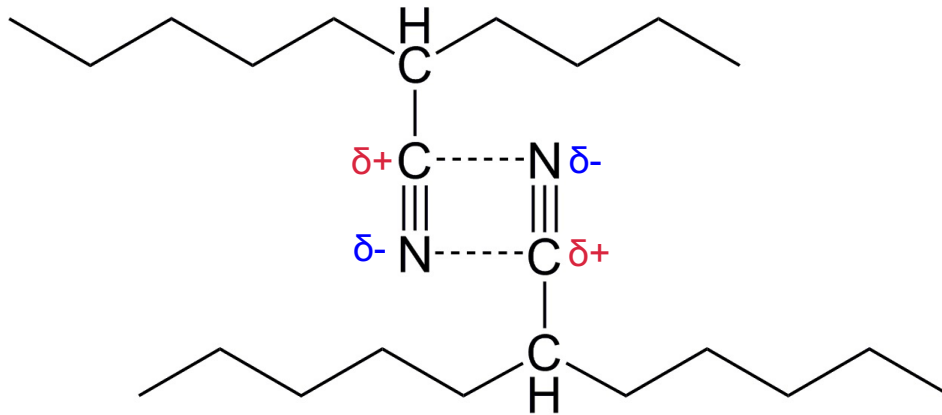
ligações intermoleculares
(fracas)



Forças moleculares secundárias

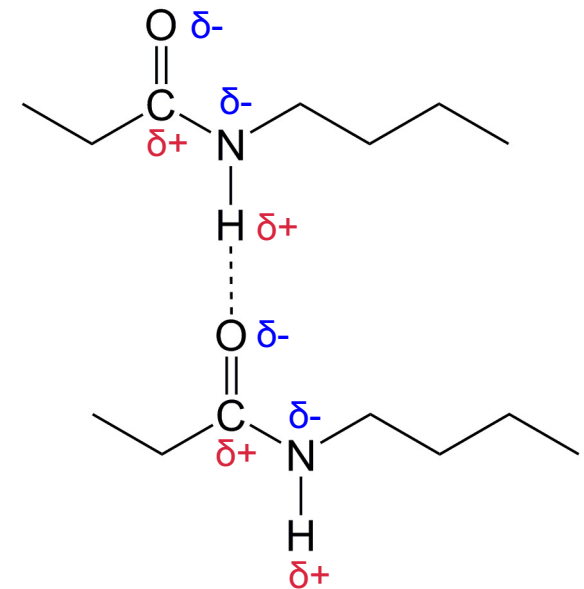
Ligações intermoleculares são forças entre segmentos de cadeias poliméricas que **aumentam** com a presença de **grupos polares** e **diminuem** com o aumento da **distância** entre moléculas.

Forças de Van der Waals



poliacrilonitrila

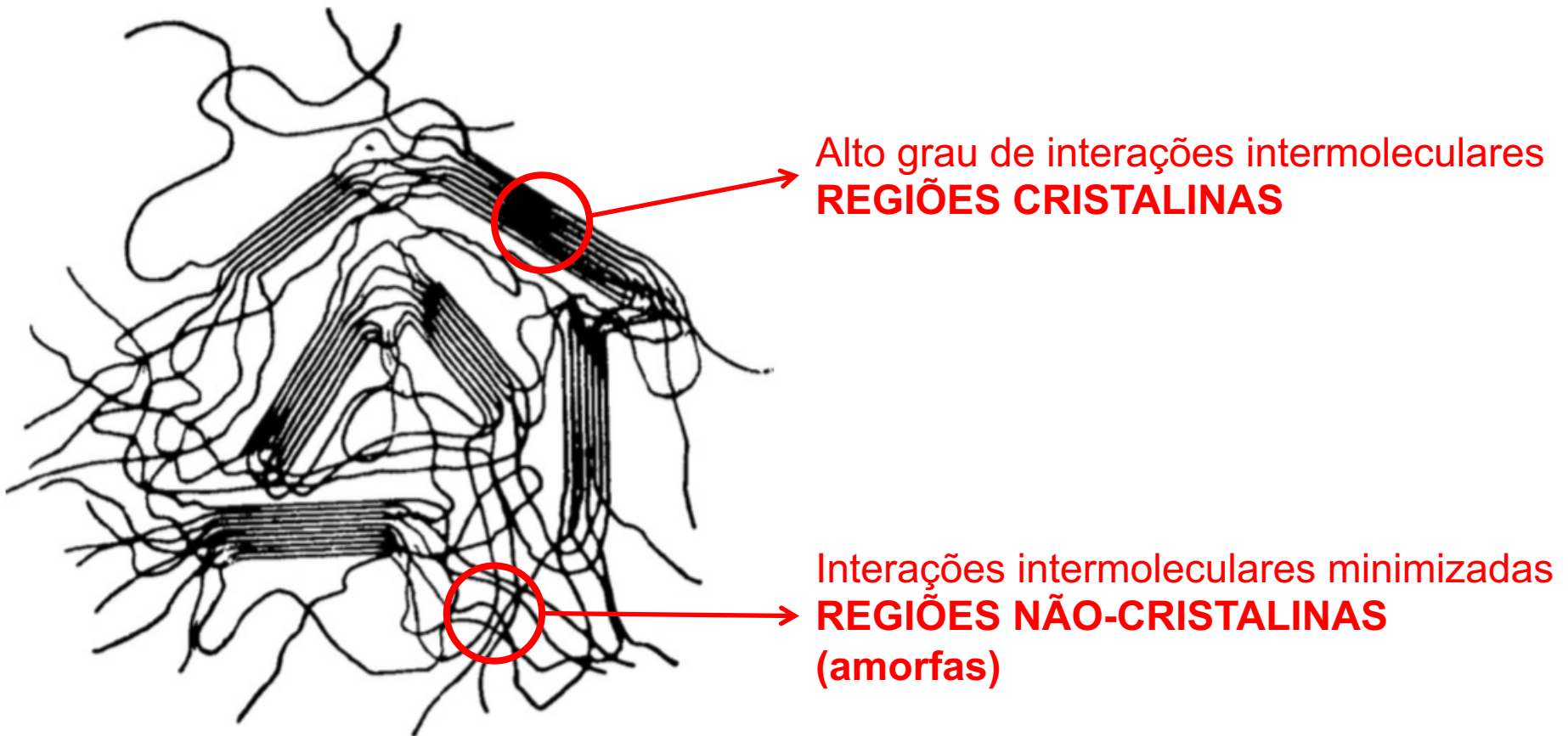
Ligações de Hidrogênio



poliamidas

Forças moleculares secundárias

POSSIBILITAM A FORMAÇÃO DE REGIÕES CRISTALINAS ENTRE CADEIAS POLIMÉRICAS



Forças moleculares

	Forças intramoleculares	Forças intermoleculares
Energia de ligação	~ 100 kcal/mol	~ 5 kcal/mol
Comprimento de ligação	~ 1,5 Å	~ 3 Å
Tipo	Covalente	<ul style="list-style-type: none"> - Van der Waals - Ligação de hidrogênio
Influência	<ul style="list-style-type: none"> - Estrutura química - Estabilidade da molécula 	<ul style="list-style-type: none"> - Propriedades físico-químicas (T_g, T_m, solubilidade...)

IMPORTANTE: Quanto mais fortes forem as forças intermoleculares, maior a atração entre as cadeias, tornando mais difícil **todo e qualquer evento que envolva separação e/ou fluxo de uma cadeia sobre a outra.**

Tipos de cadeias

Uma cadeia polimérica pode se apresentar de várias **formas** ou arquiteturas

Cadeias **lineares**

- Apenas uma cadeia principal
- Polimerização de monômeros bifuncionais

Cadeias **ramificadas**

- Da cadeia principal partem prolongamentos

Cadeias **entrecruzadas**

- As cadeias poliméricas estão ligadas entre si por segmentos de cadeia unidos por forças primárias covalentes
- Densidade de ligações cruzadas é muito variável

Propriedades físico-químicas variam enormemente!

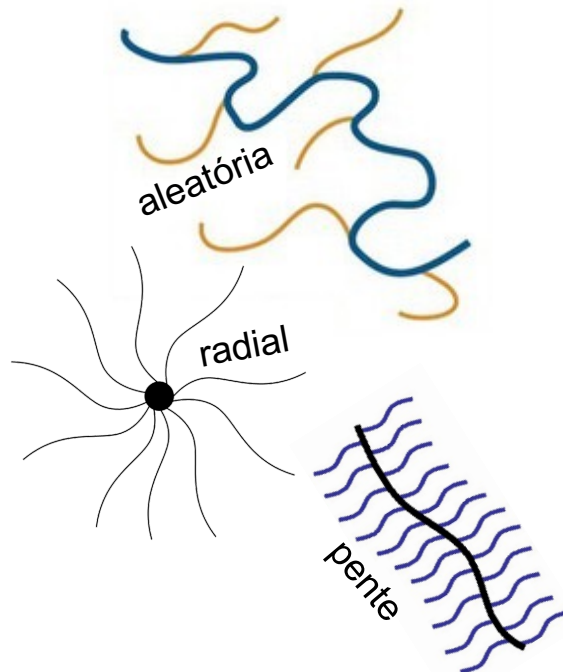
Tipos de cadeias

Uma cadeia polimérica pode se apresentar de várias **formas** ou arquiteturas

Cadeias **lineares**



Cadeias **ramificadas**



Cadeias **entrecruzadas**



Tipos de cadeias

Diferenças estruturais e físico-químicas

			HDPE	LDPE
Tipo de cadeia			Linear	Ramificada
Ramificações	Longa*		~zero	< 1
	Curta**	C ₂	6	20
		C ₄		
Densidade (g/cm ³)			0,95 – 0,96	0,92 – 0,93
Temperatura de fusão (°C)			135	110
Cristalinidade (%)			90	60
Resistência a tração (MPa)			20 – 38	4 – 16
Elongação na ruptura (%)			200 – 500	100 – 200

*por molécula

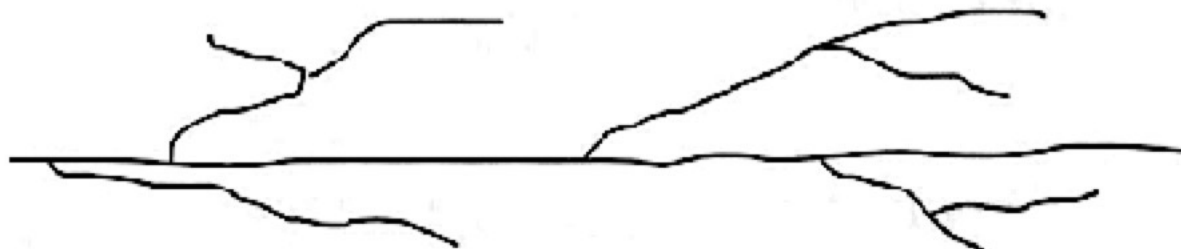
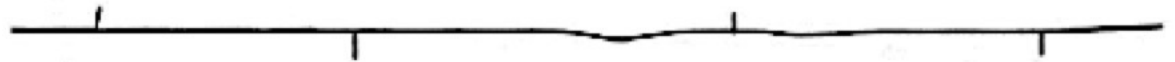
**por 1000 átomos de C

Tipos de cadeias

Diferenças estruturais e físico-químicas



HDPE (high-density polyethylene)



LDPE (Low-density polyethylene)



Copolímeros

Apresentam **mais de um mero diferente** na cadeia polimérica

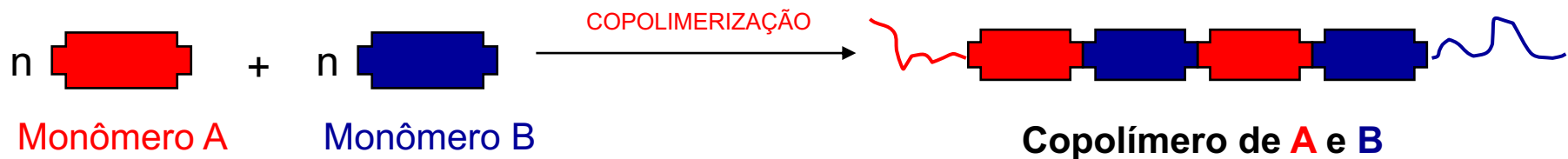
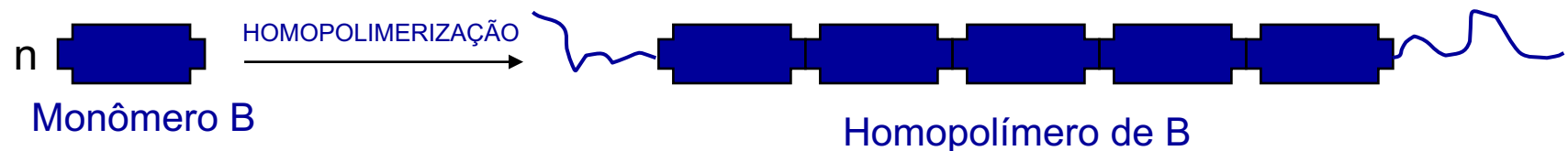
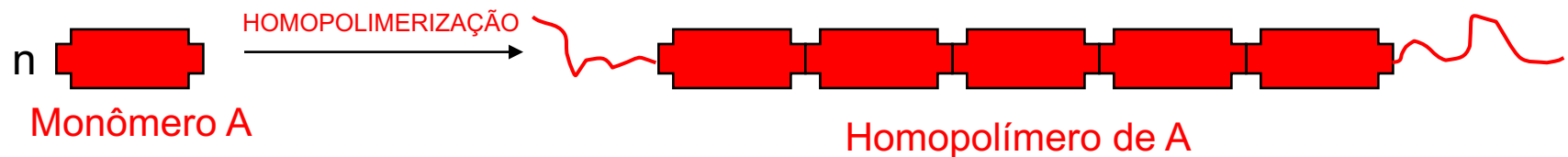
Cada um dos monômeros utilizados na copolimerização são chamados de
“comonômeros”

Monômero	Polímero	Representação	
A	Homopolímero	--A-A-A-A-A-A--	
B	Homopolímero	--B-B-B-B-B-B--	
A + B	Copolímero	Alternado	--A-B-A-B-A-B-A-B--
		Em bloco	--A-A-A-A-B-B-B-B--
		Graftizado ou enxertado	<pre> B-B-- --A-A-A-A-A-A-A-- --B-B-B-B-B-B </pre>
		Aleatório	--A-A-B-A-B-B-A-B-A-A--

Copolímeros

Apresentam **mais de um mero diferente** na cadeia polimérica

Cada um dos monômeros utilizados na copolimerização são chamados de **“comonômeros”**



Copolímeros: classificação

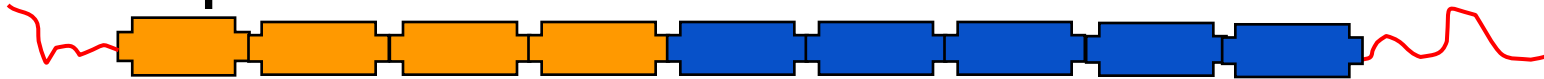
Copolímero estatístico



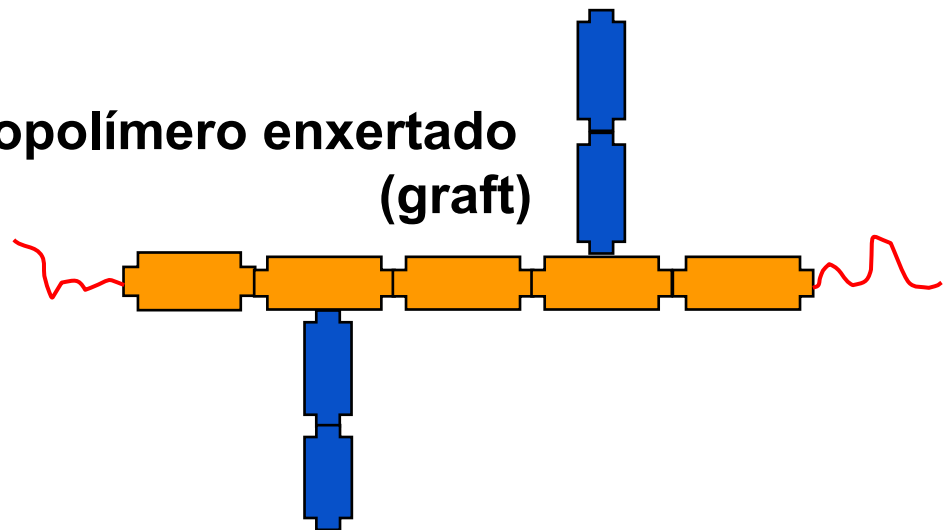
Copolímero alternado



Copolímero em bloco



Copolímero enxertado (graft)



Caso particular do copolímero em bloco em que os blocos aparecem como **cadeias ramificadas**

Copolímeros: exemplos

Poli-(estireno-butadieno) – (SBR: Styrene Butadiene Rubber)

“Borracha sintética”

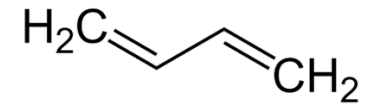
Alternativa à borracha natural

Melhor resistência à abrasão

melhor resistência à temperatura e ao envelhecimento

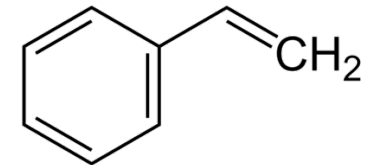
menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (até ~ -50 °C)

resistência ao impacto e alongamento

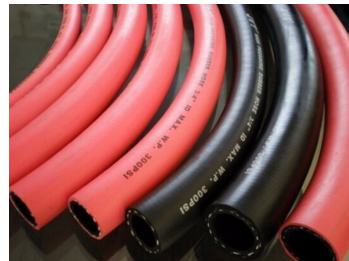


1,3-butadieno

brilho, moldabilidade e rigidez



estireno

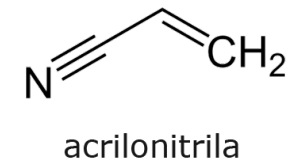


Copolímeros: exemplos

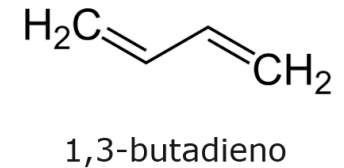
Poli-(acrilonitrila-butadieno-estireno) - (ABS)



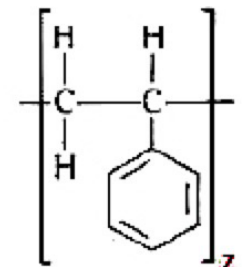
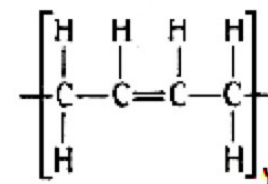
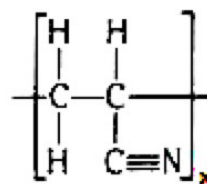
resistência térmica
e química



resistência ao impacto
e alongamento

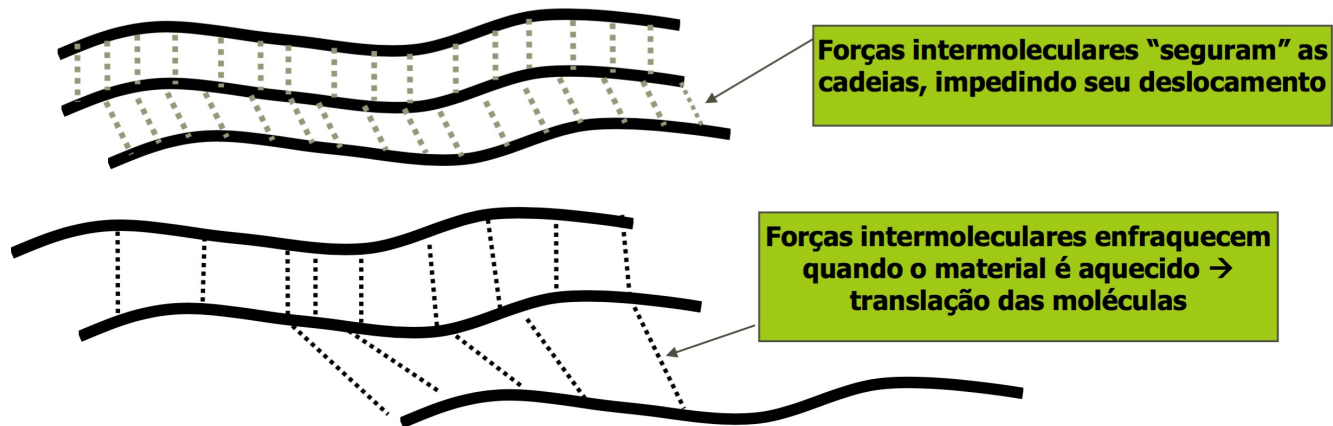


brilho, moldabilidade
e rigidez



Propriedades térmicas dos polímeros

MOBILIDADE DAS CADEIAS POLIMÉRICAS



Mobilidade = Agitação molecular (relacionada à temperatura)

Polímero duro e frágil – baixa mobilidade

Polímero borrachoso – alta mobilidade

Propriedades térmicas dos polímeros

fluidoviscoso

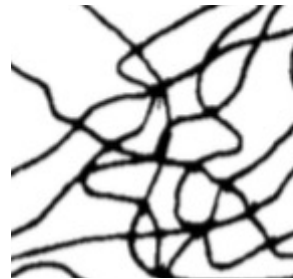


borrachoso



sólido

Movimentos moleculares ↑



SITUAÇÃO 1



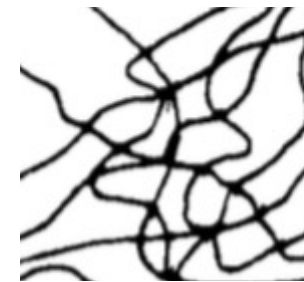
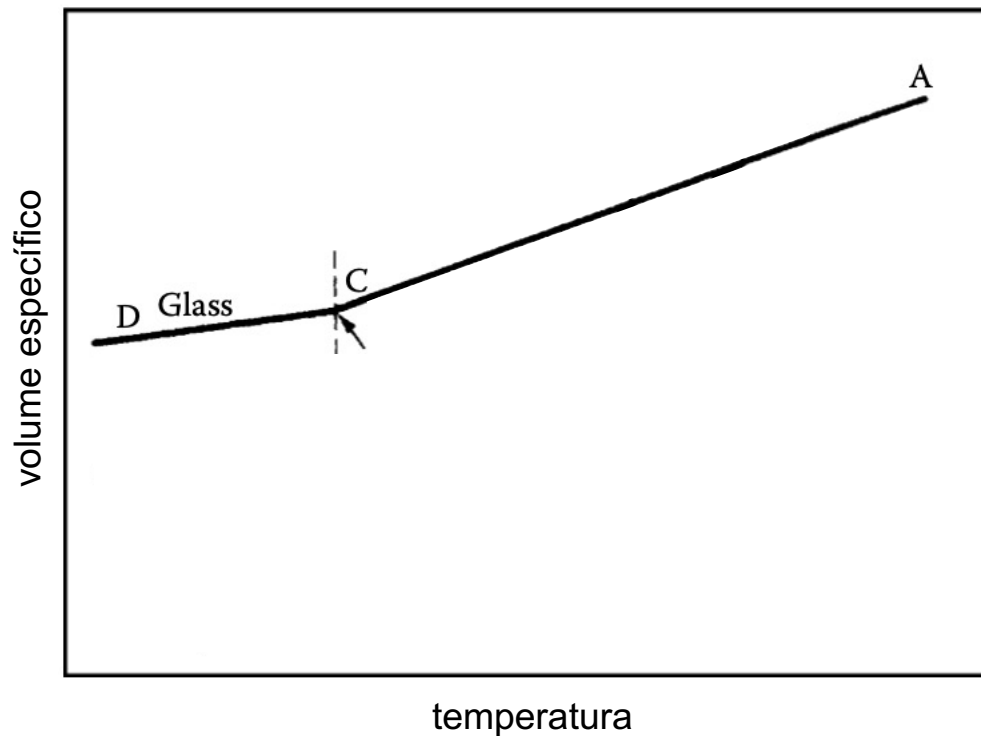
SITUAÇÃO 2



SITUAÇÃO 3

Propriedades térmicas dos polímeros

MOBILIDADE DAS CADEIAS POLIMÉRICAS

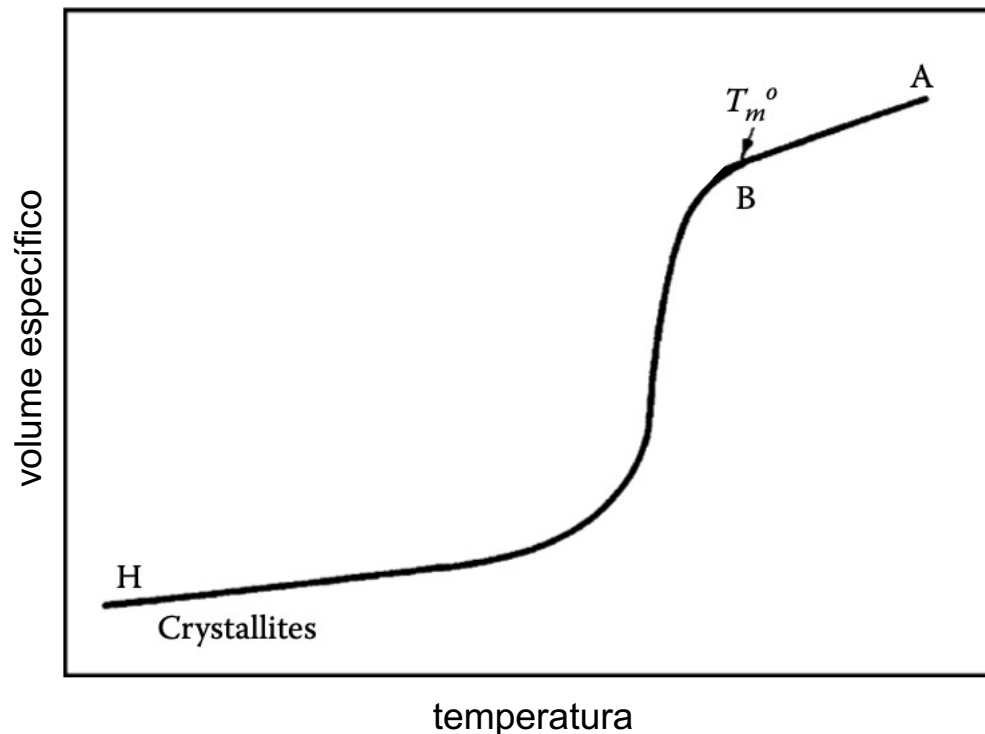


SITUAÇÃO 1

polímero completamente amórfico no estado sólido

Propriedades térmicas dos polímeros

MOBILIDADE DAS CADEIAS POLIMÉRICAS

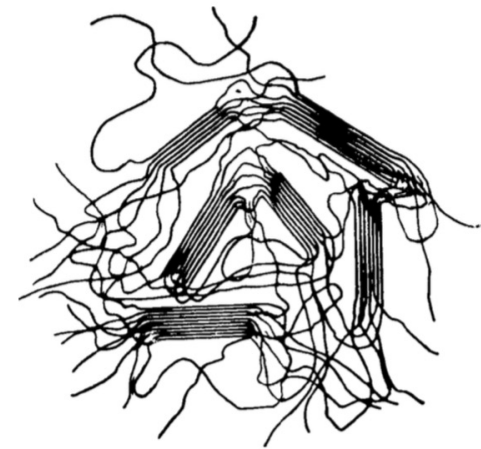
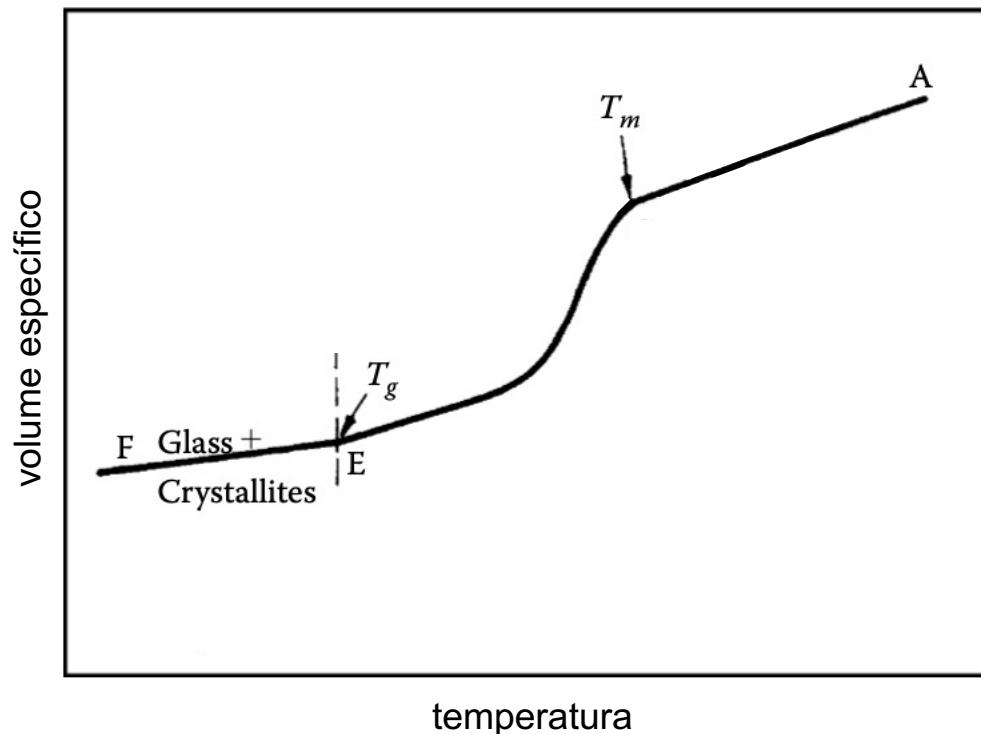


SITUAÇÃO 2

*polímero completamente
cristalino no estado sólido
(situação não existe na prática)*

Propriedades térmicas dos polímeros

MOBILIDADE DAS CADEIAS POLIMÉRICAS

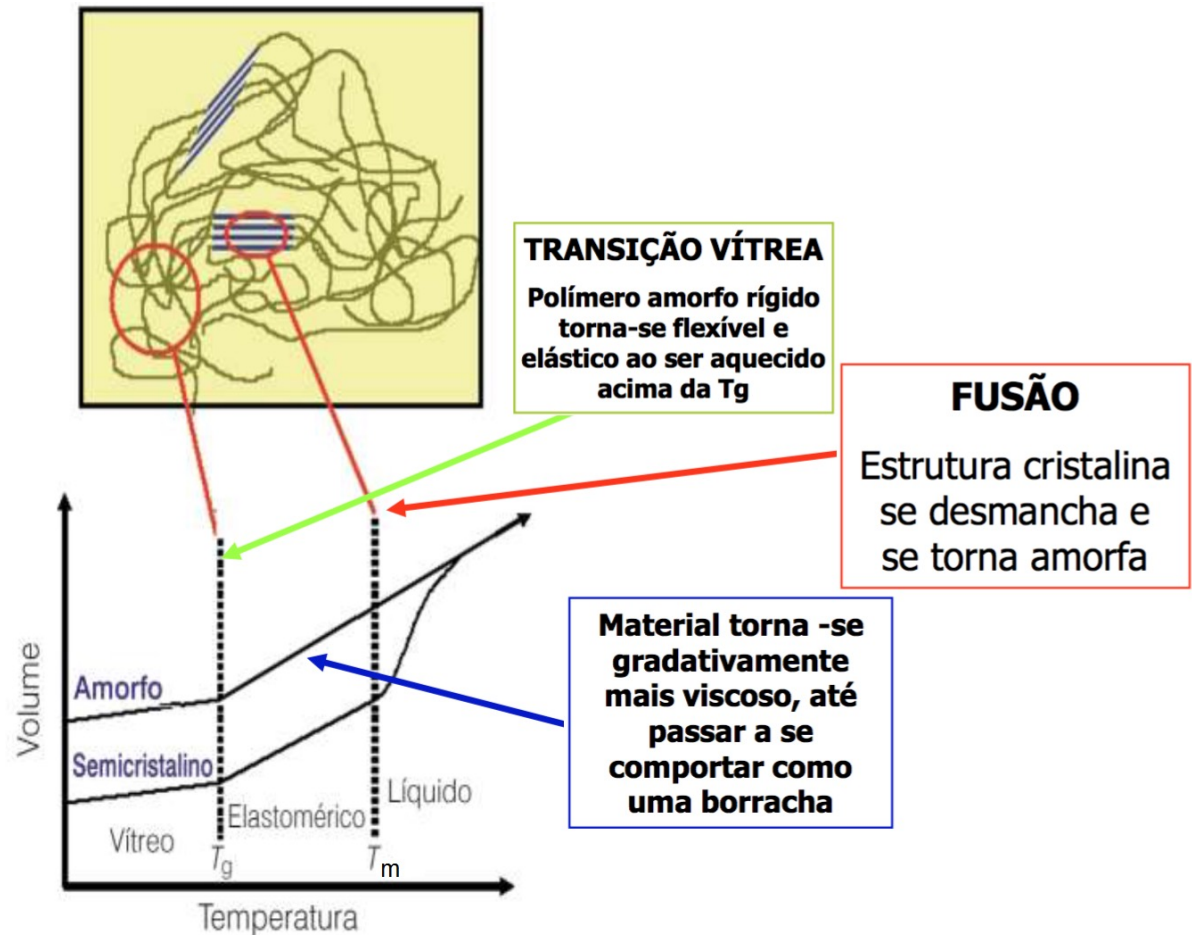
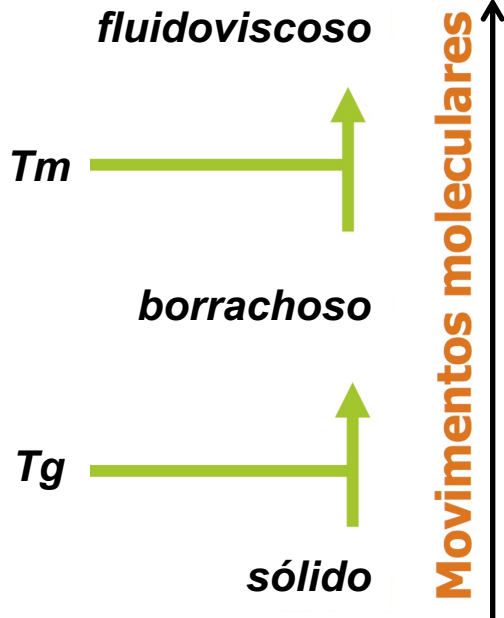


SITUAÇÃO 3

*polímeros que contêm
proporções variadas de regiões
ordenadas e desordenadas*

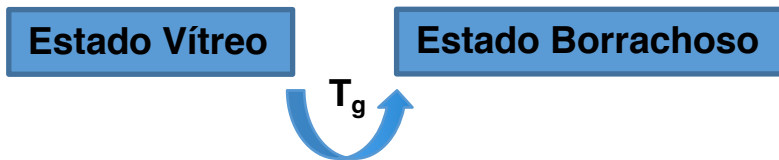
Propriedades térmicas dos polímeros

MOBILIDADE DAS CADEIAS POLIMÉRICAS



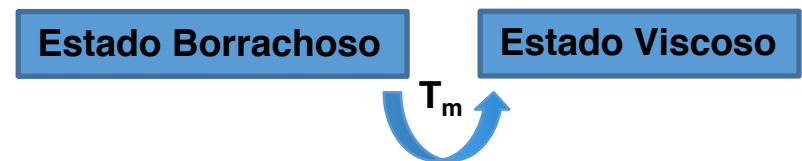
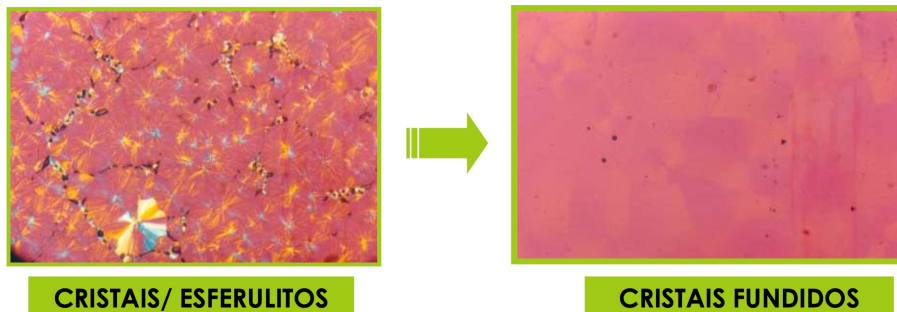
Propriedades térmicas dos polímeros

- ✓ Temperatura de transição vítrea (T_g)



***CADEIAS POLIMÉRICAS
POSSUEM MAIOR
MOBILIDADE***

- ✓ Temperatura de fusão (T_m)



***APENAS POLÍMEROS
SEMI-CRISTALINOS***

Propriedades térmicas dos polímeros



KSU SAACS

8 inscritos

INSCREVER-SE

<https://www.youtube.com/watch?v=gD1jp0UxYUk>

Propriedades térmicas dos polímeros



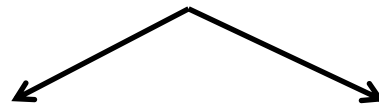
Propriedades térmicas dos polímeros

TEMPERATURAS DE USO EM ENGENHARIA

A temperatura máxima de uso de uma peça plástica é determinada pela sua **temperatura de amolecimento**

**POLÍMEROS AMORFOS OU
COM BAIXA
CRISTALINIDADE**

abaixo da T_g



**POLÍMEROS SEMI-
CRISTALINOS**

abaixo da T_m

- Polímeros estruturais amorfos

$T_{uso} < T_g$: caracterizados por serem rígidos na temperatura ambiente (PS, PMMA)

- Polímeros altamente cristalinos

$T_{uso} \ll T_m$: temperaturas próximas à T_m podem iniciar a fusão de cristalitos pequenos, instabilizando a peça (PET, PAN)