

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO **P**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA

LOQ4059 POLÍMEROS

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

Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena

talitalacerda@usp.br

Profa. Talita M. Lacerda

Reações de polimerização

1929: Wallace Hume Carothers



POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS

STEP-GROWTH POLYMERIZATION



★1896 - **十**1937

POLÍMEROS DE ADIÇÃO

POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA

CHAIN-GROWTH POLYMERIZATION

Reações de polimerização

Como se dá o crescimento da cadeia?

Polimerização em etapas

a
$$n HO-R-OH + n HOOC-R'-COOH$$
 $-(2n-1) H_2O$ $-(2n-1) H_2O$

Reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (H₂O, NH₃, HCI...)

Reações de polimerização

Como se dá o crescimento da cadeia?

Polimerização em cadeia

$$n \nearrow R \longrightarrow \begin{bmatrix} \\ \\ \\ \end{bmatrix}_n$$

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

$$n H_2C = CH \longrightarrow \begin{bmatrix} H_2 & H \\ C & CI \end{bmatrix}_n$$

E agora?

Caracterização de polímeros

Processamento de polímeros

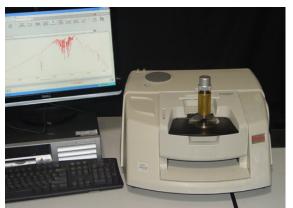
POLÍMEROS

Técnicas de polimerização

Processos de polimerização

Informações a respeito da estrutura, propriedades e composição dos materiais

- 1950 1960: adaptação de ensaios aplicados a metais
- 1970 1980: técnicas específicas para os polímeros
- 1990 dias atuais: evolução das técnicas de microscopia, espectroscopia e ressonância magnética nuclear







FTIR



RMN





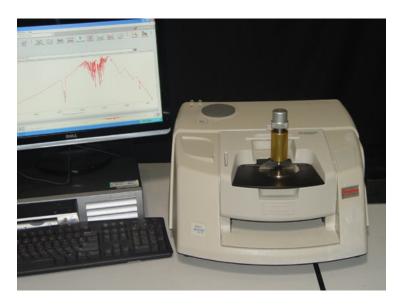
análise térmica

Espectroscopia: é a ciência que estuda a interação entre a matéria (amostra) e a radiação eletromagnética

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR



Identificação da estrutura química



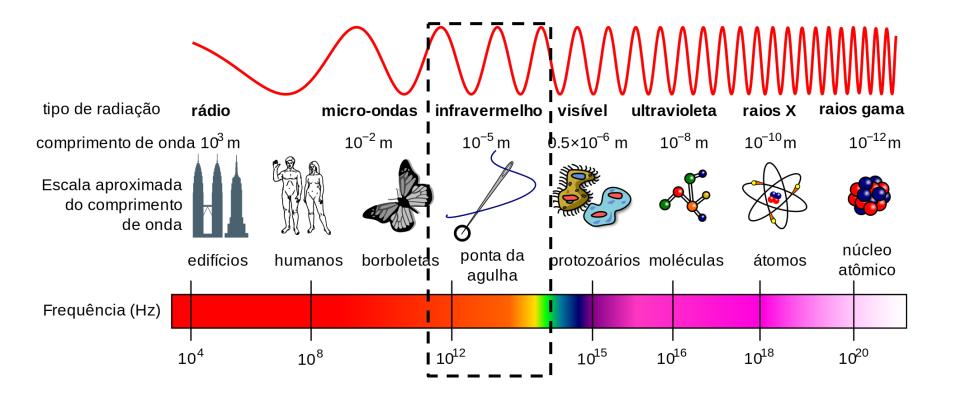


FTIR

Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho



Fourier Transform InfraRed spectroscopy

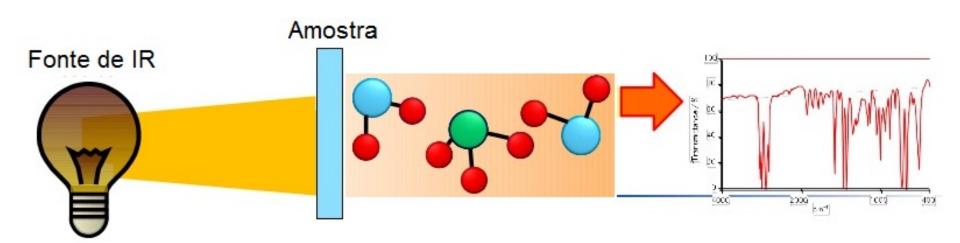


FTIR

Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

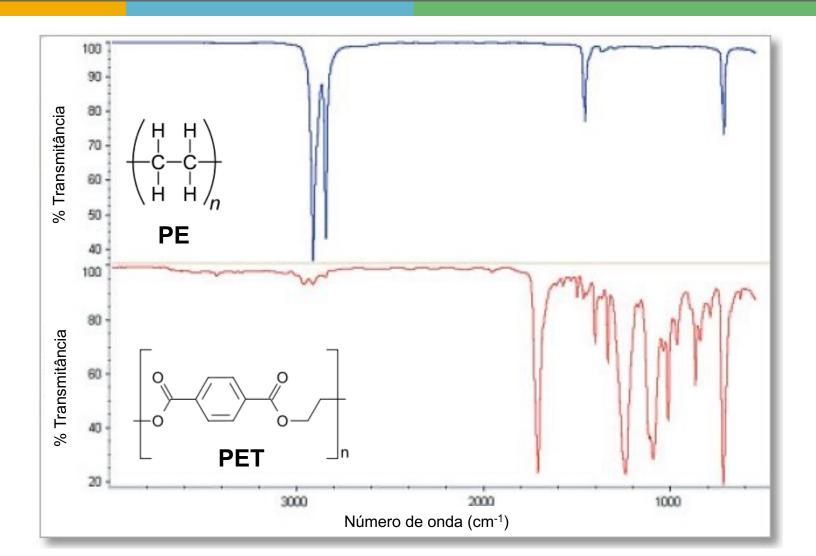
É um tipo de **espectroscopia de absorção**, em que a **energia absorvida se encontra na região do infravermelho** do espectro eletromagnético

Baseia-se nas **frequências de vibração** das ligações químicas das substâncias



=TIR

Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho



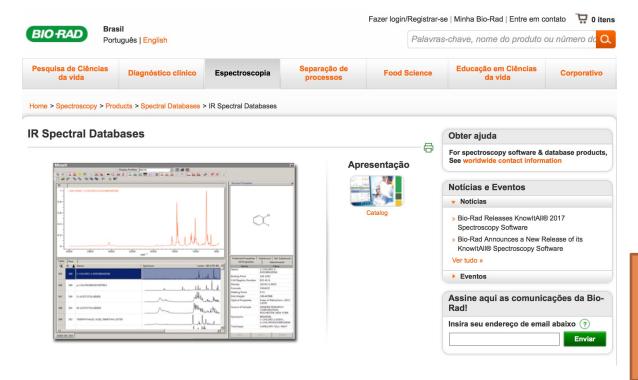
FTIR

Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

COLEÇÕES DE ESPECTROS

Sadtler Division of Bio-Rad (150 mil espectros de IR)

Aldrich Chemical Company (50 mil espectros de IR)



Comparação do espectro IR da amostra desconhecida com o espectro IR de um composto conhecido e contido na biblioteca



ESPECTROS SIMILARES

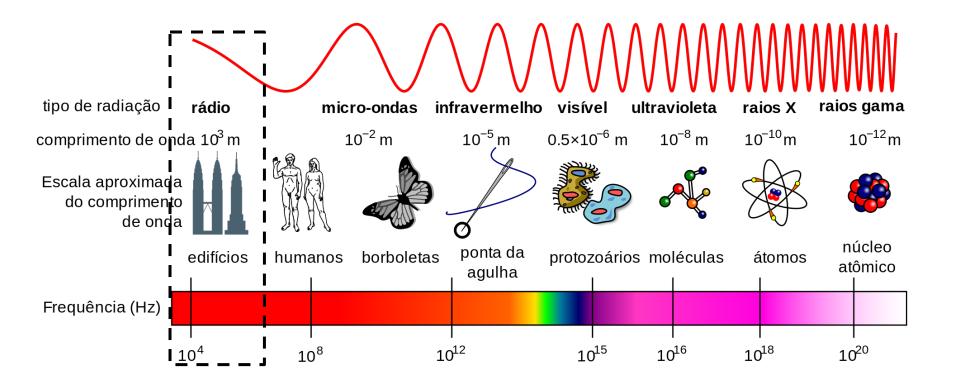
AMOSTRAS SIMILARES

RMN

Ressonância Magnética Nuclear



Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear



RMN

Ressonância Magnética Nuclear

FUNDAMENTOS

- Fenômeno que ocorre quando pulsos de radiofrequência são aplicados sobre uma amostra que está imersa em um campo magnético intenso (5 - 23 Tesla)
- Alguns núcleos atômicos irão absorver energia enquanto outros não, dependendo das propriedades magnéticas de cada núcleo

Exemplos:
$${}^{1}_{1}H$$
, ${}^{13}_{6}C$) ${}^{15}_{7}N$, ${}^{19}_{9}F$, ${}^{31}_{15}P$

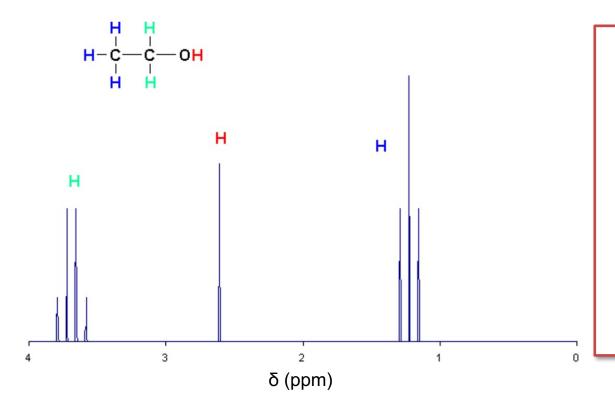
Majoritariamente utilizados para análise da microestrutura de polímeros

RMN

Ressonância Magnética Nuclear

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS

Técnica mais versátil, mais confiável e mais aplicável Polímeros em solução, em gel ou no estado sólido



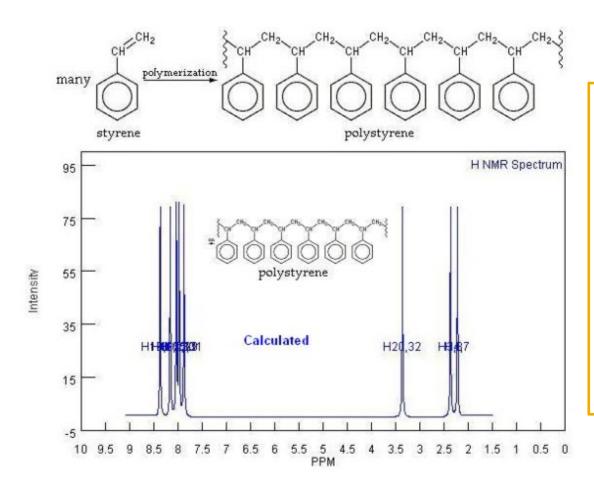
Determinação de:

taticidade de
homopolímeros,
sequências em
copolímeros e
terpolímeros, grupos
terminais,
mecanismos de
reação...

RMN

Ressonância Magnética Nuclear

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS



Análise quantitativa

Alta sensibilidade

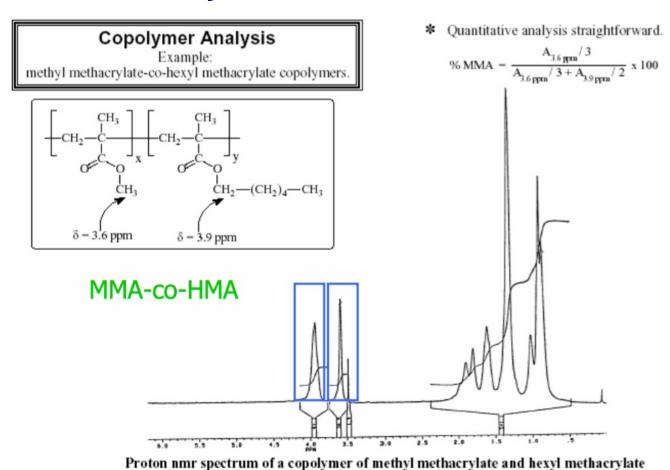
Tempo curto de análise

Informações muito úteis para **elucidação molecular**

RMN

Ressonância Magnética Nuclear

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS

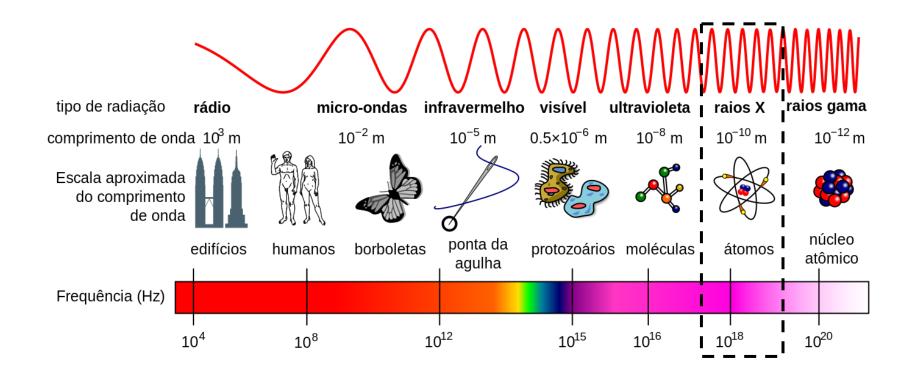


DRX

Difração de raios-X



Espectroscopia de Difração de Raios X

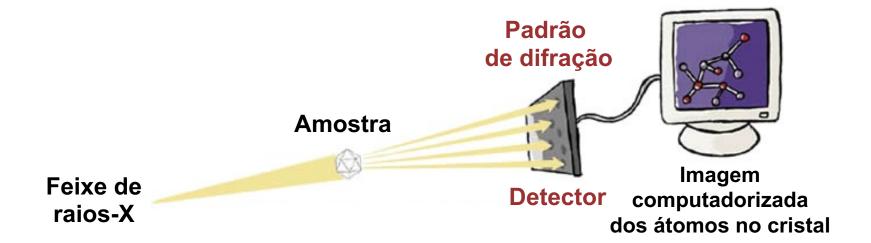


DRX

Difração de raios-X

DETERMINAÇÃO DA CRISTALINIDADE DE POLÍMEROS

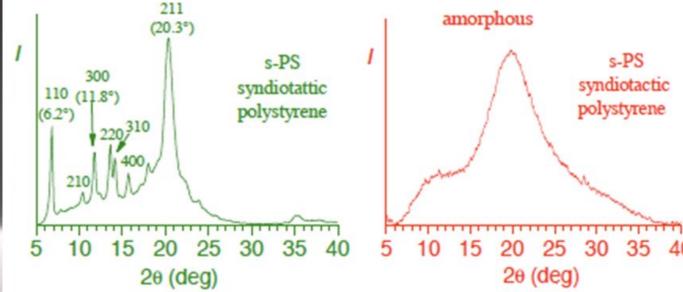
- 1. Raios-X dispersados a partir de átomos individuais podem se reforçar ou cancelar uns aos outros (interferência construtiva ou destrutiva)
 - 2. Padrão característico para cada tipo de molécula
 - 3. Cálculos matemáticos computacionais
 - 4. Determinação da estrutura tridimensional polimérica



DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Identificação da estrutura tridimensional: presença ou ausência de regiões cristalinas



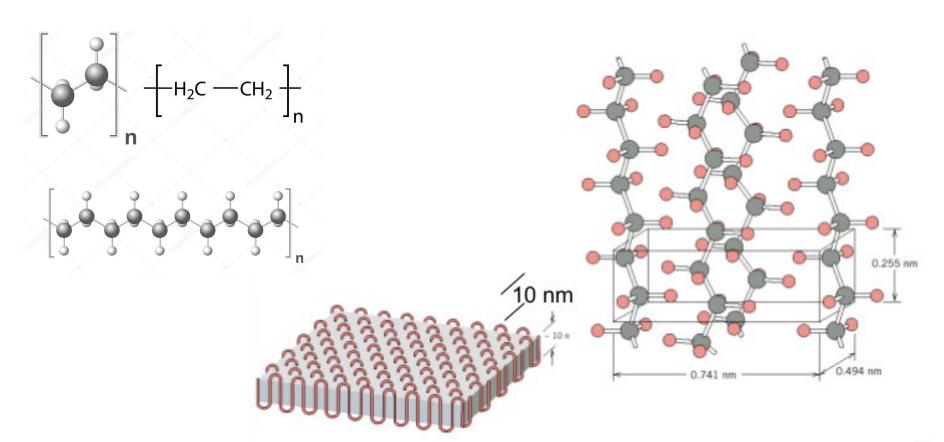


DRX

Difração de raios-X

Ex. CÉLULA UNITÁRIA DO POLIETILENO

Índice de cristalinidade (%) e estrutura cristalina



ANÁLISE TÉRMICA

Avaliação das propriedades térmicas: propriedade é monitorada enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada

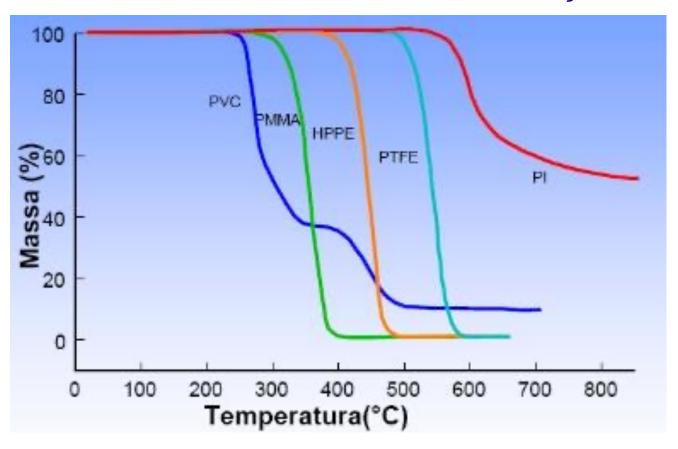
fermogravimetria - TG



alorimetria exploratória diferencial - DSC

Termogravimetria - TG

PADRÕES DE DECOMPOSIÇÃO CARACTERÍSTICOS USADOS PARA FINS DE IDENTIFICAÇÃO



PVC:

policloreto de vinila

PMMA:

polimetilmetacrilato

LDPE:

polietileno de baixa densidade

PTFE:

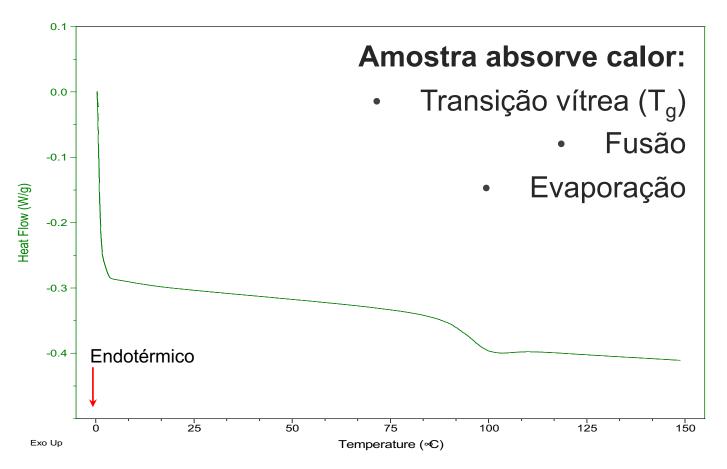
politetrafluoroetileno

PI:

poliimida aromática

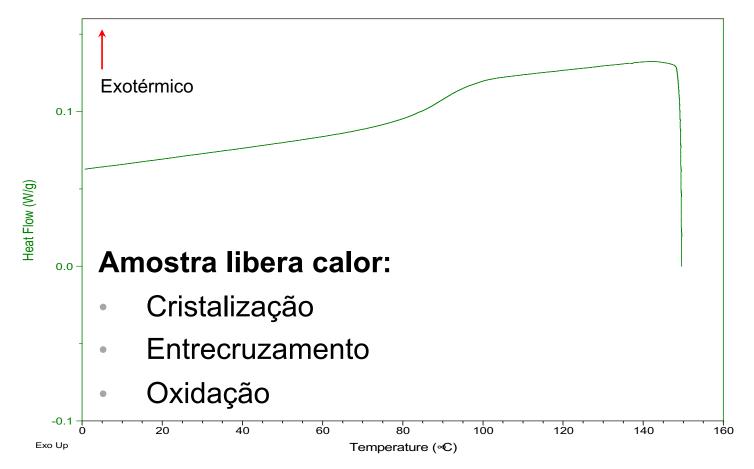
Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

MEDE-SE A DIFERENÇA NO FLUXO DE CALOR SOBRE A AMOSTRA E UMA REFERÊNCIA



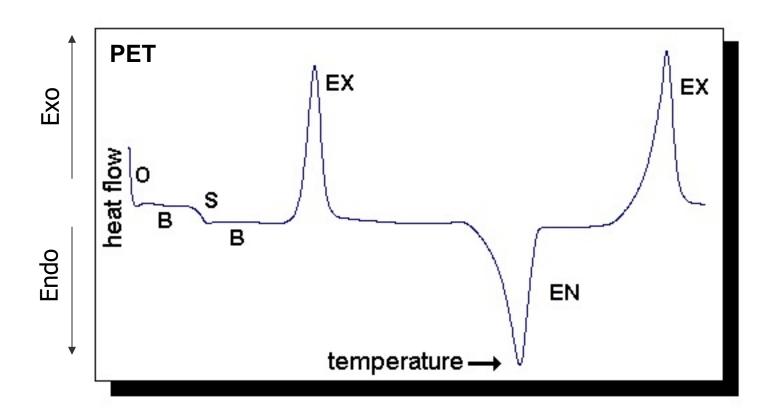
Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

MEDE-SE A DIFERENÇA NO FLUXO DE CALOR SOBRE A AMOSTRA E UMA REFERÊNCIA



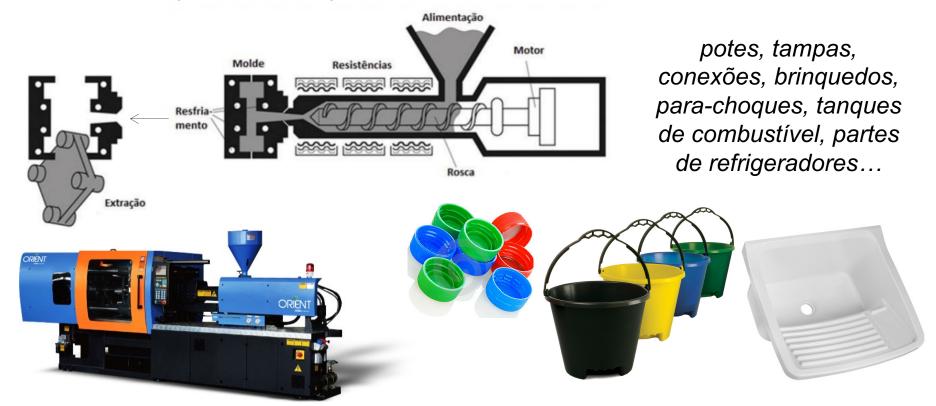
Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

PADRÕES DE DECOMPOSIÇÃO CARACTERÍSTICOS USADOS PARA FINS DE IDENTIFICAÇÃO



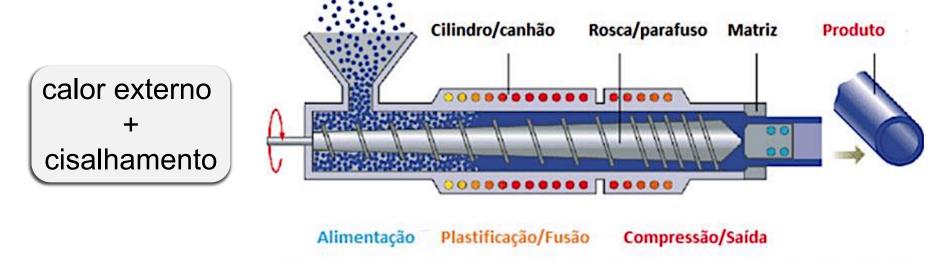
(1) INJEÇÃO

 Termoplástico é aquecido pelas resistências da injetora e material fundido é pressionado para o interior do molde.



(2) EXTRUSÃO

 O material granulado é forçado por meio de um cilindro aquecido, pela ação de uma ou duas roscas que enviam material para a matriz.



Se a peça final possuir perfis muito complexos, esse não é o processo mais indicado, por possuir limitações nas matrizes.

(2) EXTRUSÃO

 Matrizes: material adquire uma forma pré-determinada, projetada especificamente para a peça a ser produzida.



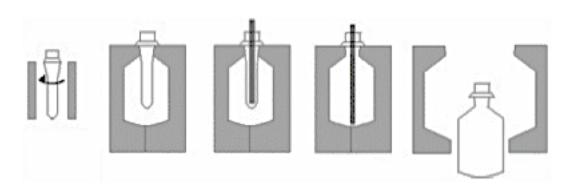


(3) SOPRO

MOLDAGEM POR SOPRO **VIA INJEÇÃO**

MOLDAGEM POR SOPRO VIA EXTRUSÃO

- 1. Produção de uma peça "pré-forma" via moldagem por injeção ou extrusão.
- 2. Fechamento do molde sobre a pré-forma.
- 3. Introdução de ar comprimido para expandir a pré-forma dentro do molde.
- 4. Resfriamento e extração da peça soprada.





(4) IMERSÃO ("moldagem por mergulho")

 Permite a obtenção de peças ocas por imersão do molde em solução viscosa, seguida de remoção do solvente, ou em emulsão do polímero seguida de coagulação.

