

Unidade 12

Estrutura e Propriedades dos Materiais Poliméricos

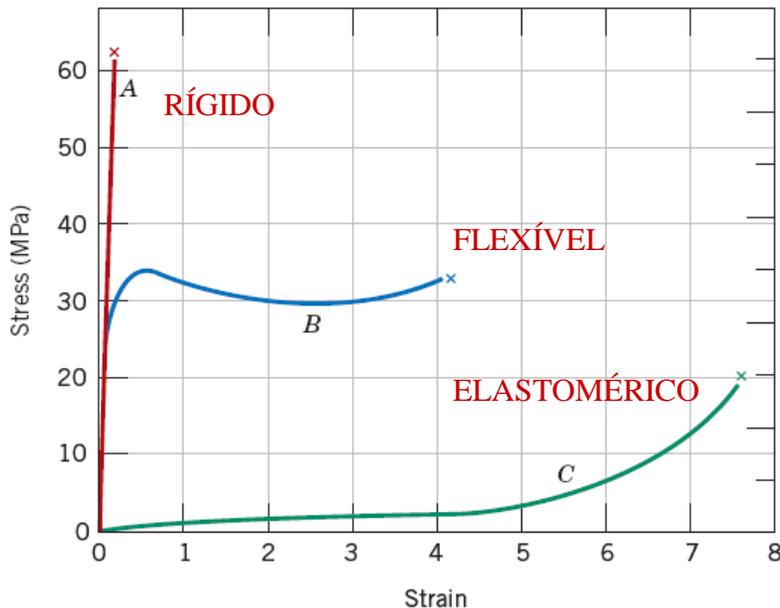
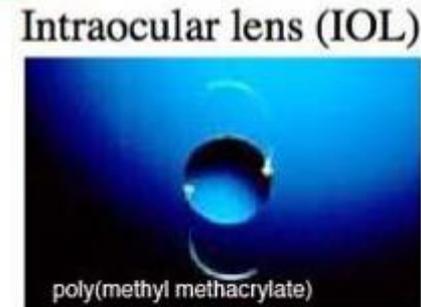
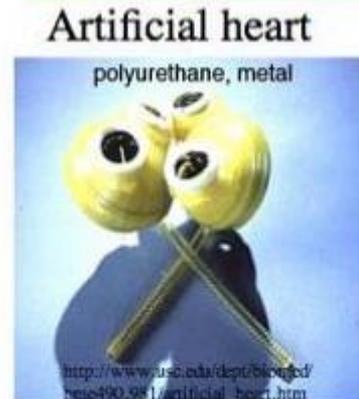
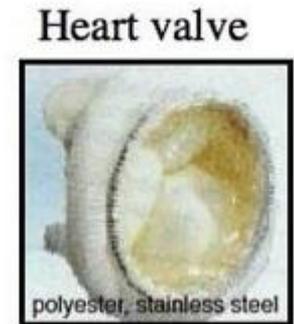
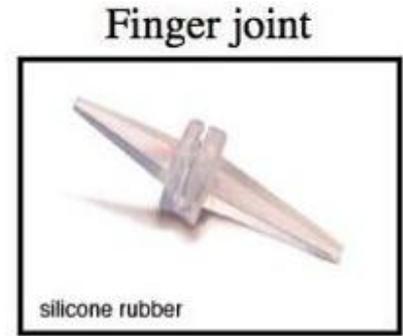
*PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
1º semestre de 2017*

240 μm

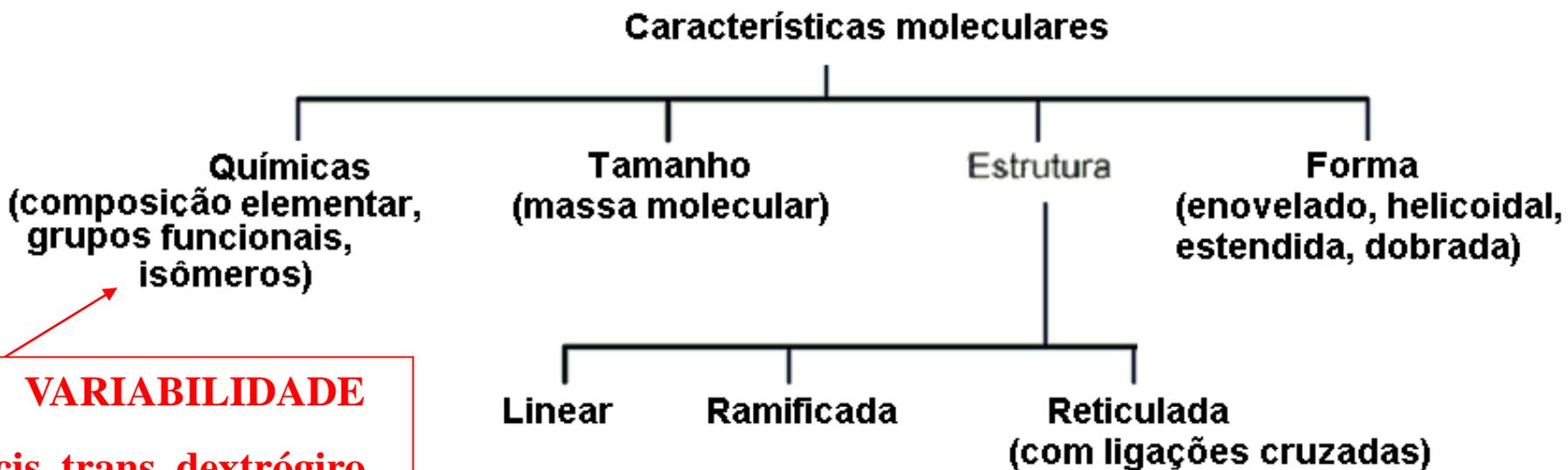


VARIABILIDADE DE PROPRIEDADES

- Rígidos, tenazes, flexíveis, macios, elastoméricos, líquidos.
- Transparentes, opacos, translúcidos, coloridos, fluorescentes.
- Isolantes, condutores elétricos, eletroluminescentes.
- Hidrofílicos e hidrofóbicos.
- Biocompatíveis.
- Biodegradáveis.



CARACTERÍSTICAS DAS MOLÉCULAS POLIMÉRICAS



VARIABILIDADE

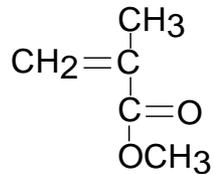
cis, trans, dextrógiro,
levógiro, grupos
aldeído, cetona, éster,
éter, aromático, etc.

Monômeros e polímeros mais comuns

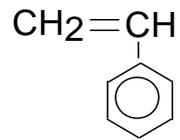
4

MONÔMERO

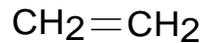
Fórmula molecular



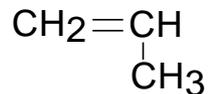
Metacrilato de metila
(2-metil-propenoato de metila)



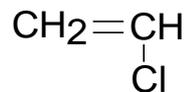
Estireno
(vinilbenzeno)



Etileno
(eteno)



Propileno
(propeno)



Cloreto de vinila
(cloroeteno)

POLÍMERO

Sigla

Poli(metacrilato de metila)

PMMA

Poliestireno

PS

Polietileno

PE

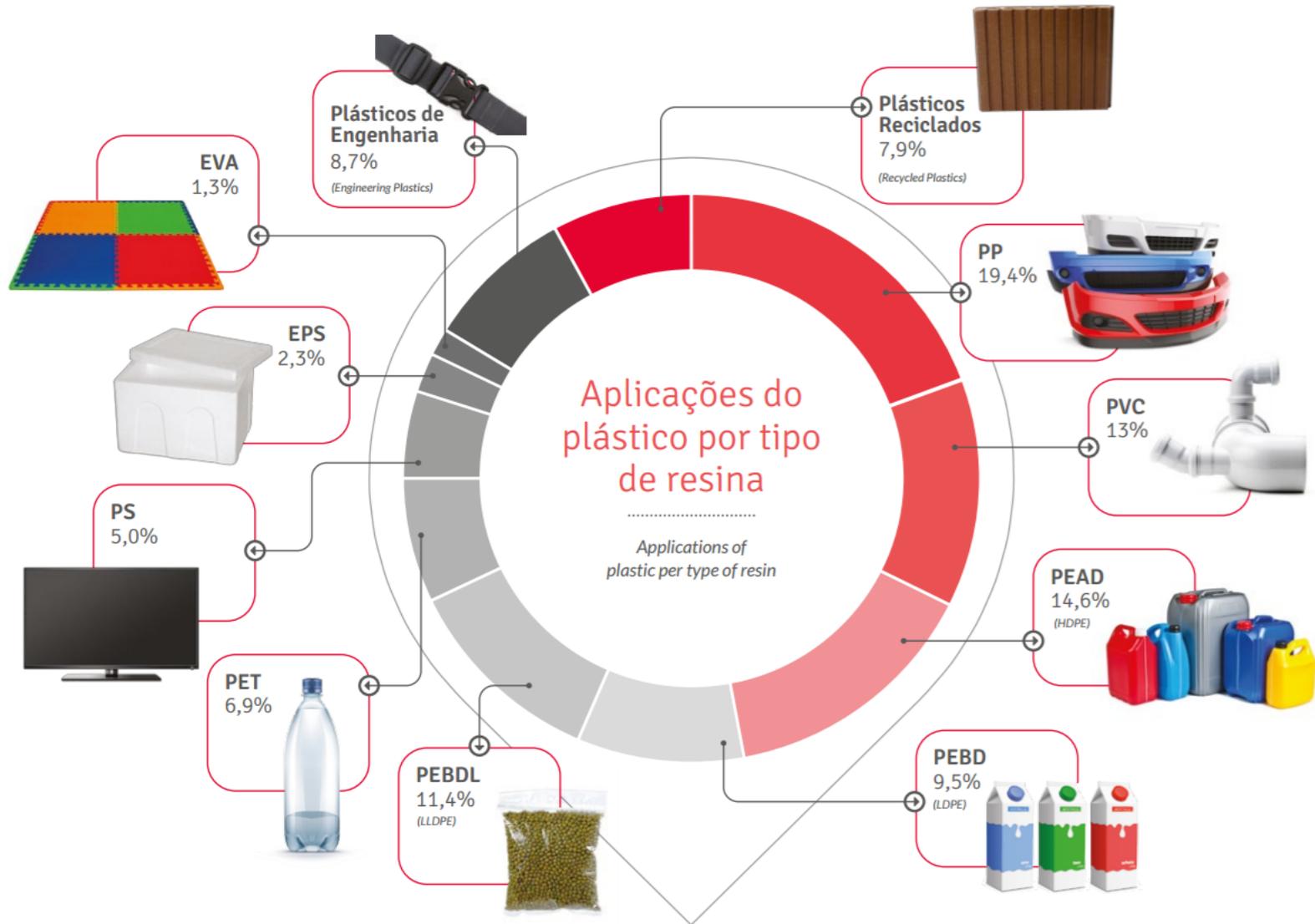
Polipropileno

PP

Poli(cloreto de vinila)

PVC

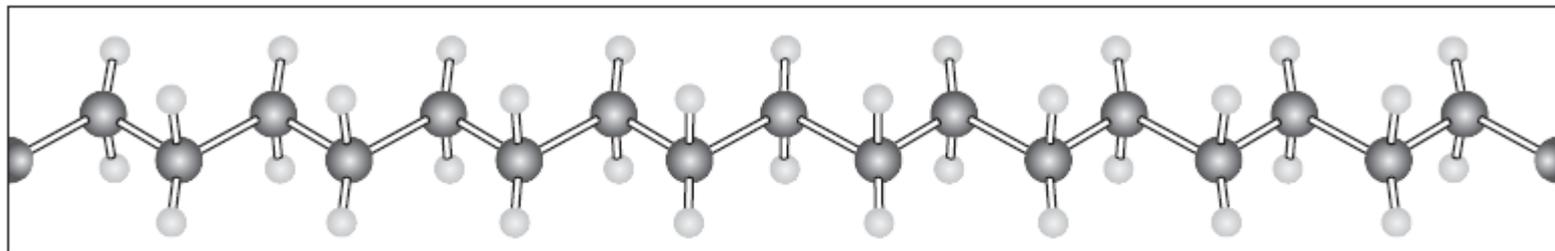
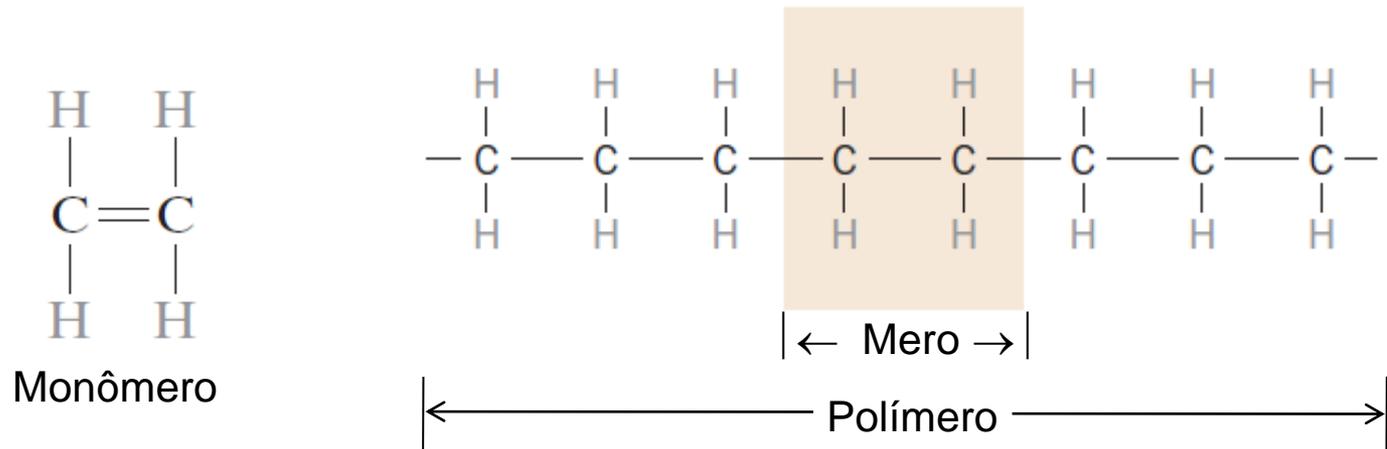
Principais Aplicações dos polímeros mais consumidos no Brasil



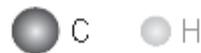
Dados obtidos do boletim anual da ABIPLAST - 2015

Definições : Monômero, Polímero e Mero

- **Monômero:** molécula capaz de reagir formando cadeia polimérica.
- **Polímero:** macromolécula constituída por vários **meros** ligados covalentemente entre si.



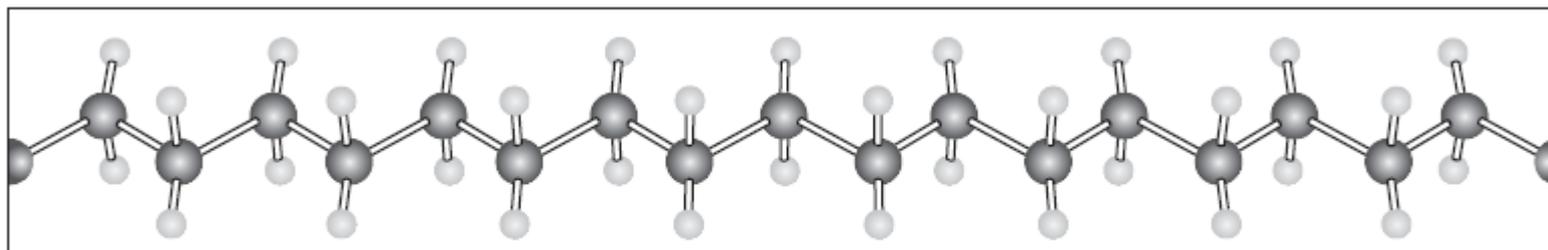
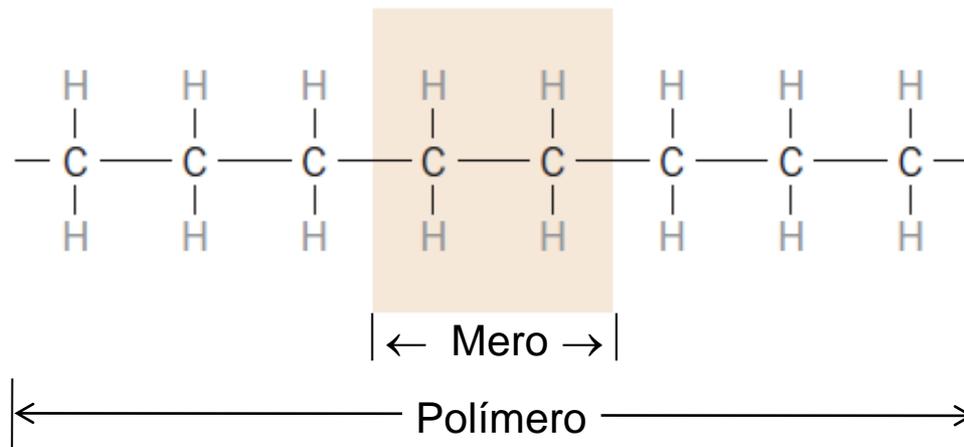
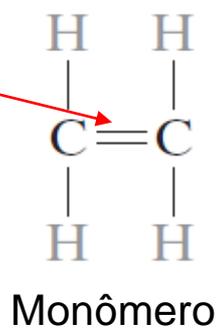
Molécula de Polietileno



Polimerização: reações químicas intermoleculares pelas quais os monômeros reagem, integrando-se na forma de meros, à estrutura molecular da cadeia.

- No processo são formadas inúmeras cadeias poliméricas longas. Estas cadeias **não apresentam uniformidade no número de meros.**

Grupo funcional reativo



Molécula de Polietileno

Polimerização em Cadeia (*Poliadição*)

Os *monômeros* reagem entre si formando uma longa sequência de *unidades repetitivas* (meros). Os mecanismos de polimerização podem ser classificados em: **em cadeia** e **por etapas**.

A polimerização em cadeia envolve as seguintes etapas (exemplo de polimerização do polietileno):

1) **Iniciação**: formação de **sítio ativo** a partir de um iniciador (R) e monômero:



Elétron não emparelhado

2) **Propagação** da reação a partir dos centros ativos:



3) **Terminação** da reação:

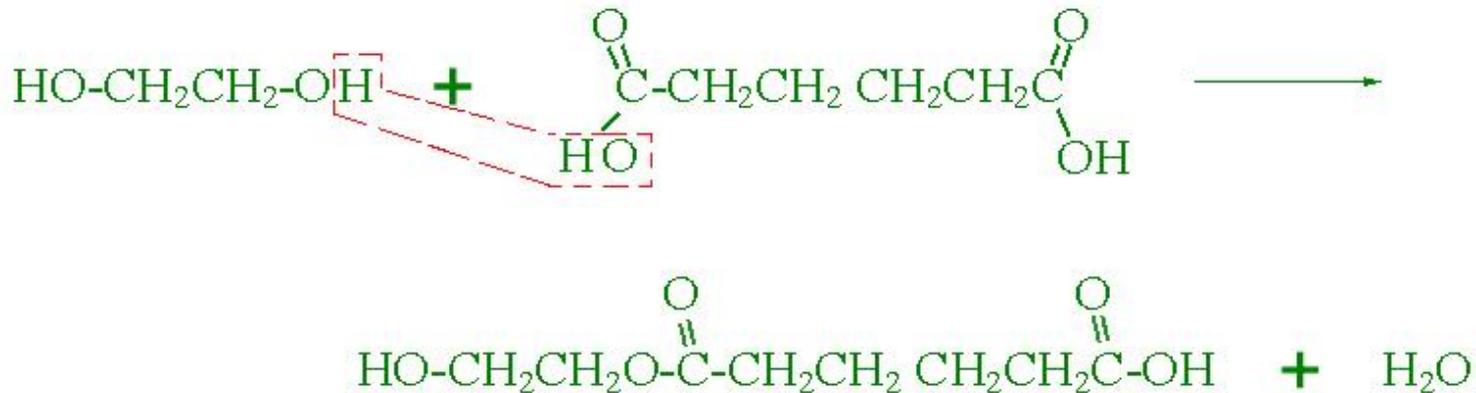


Polimerização por Etapas (Policonsdensação)

9

Polimerização por etapas: neste processo, as reações químicas intermoleculares ocorrem sem formação de sítio ativo, e em geral envolvem mais de um tipo de grupo reativo. Pode ocorrer também a formação de subproduto, por exemplo água.

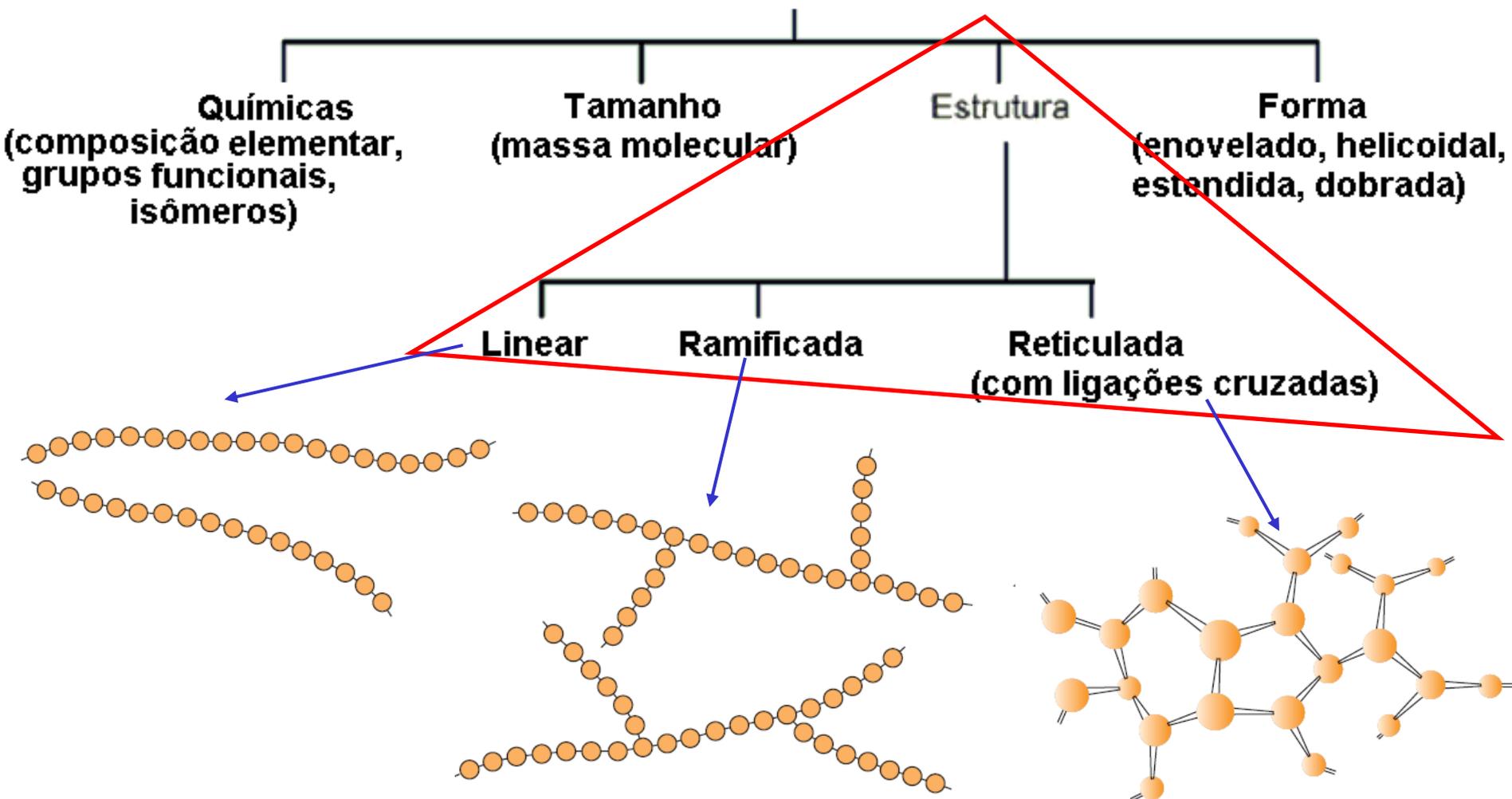
Exemplo: formação do poliéster (reação entre hidroxila e carboxila)



Representação de um passo do processo de polimerização por condensação para poliéster (este passo se repete sucessivamente, produzindo-se uma longa molécula linear)

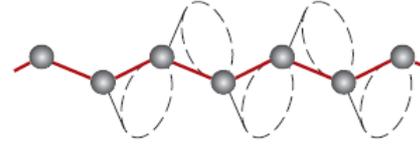
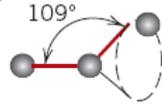
CARACTERÍSTICAS MOLECULARES DOS POLÍMEROS

Características moleculares

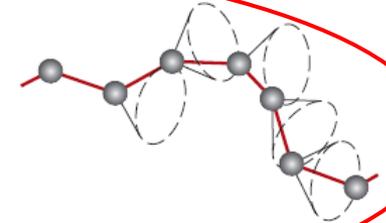


Macromolécula apresentam **conformações** aleatórias produzidas por rotações das ligações da cadeia (movimento aleatório)

109°



Trechos da cadeia



CARACTERÍSTICAS MOLECULARES

Tamanho
(massa molecular)

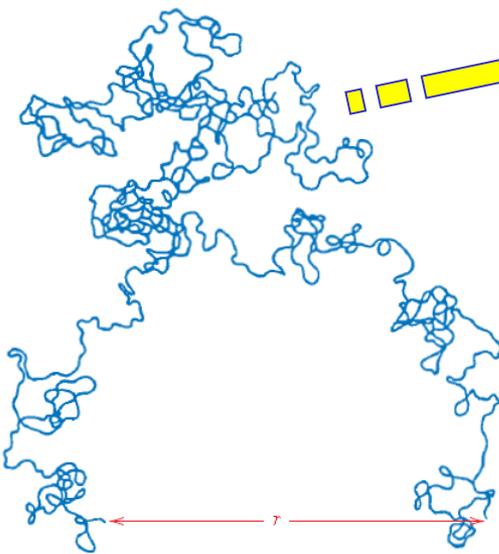
Estrutura

Forma
(enovelado, helicoidal,
estendida, dobrada)

Linear

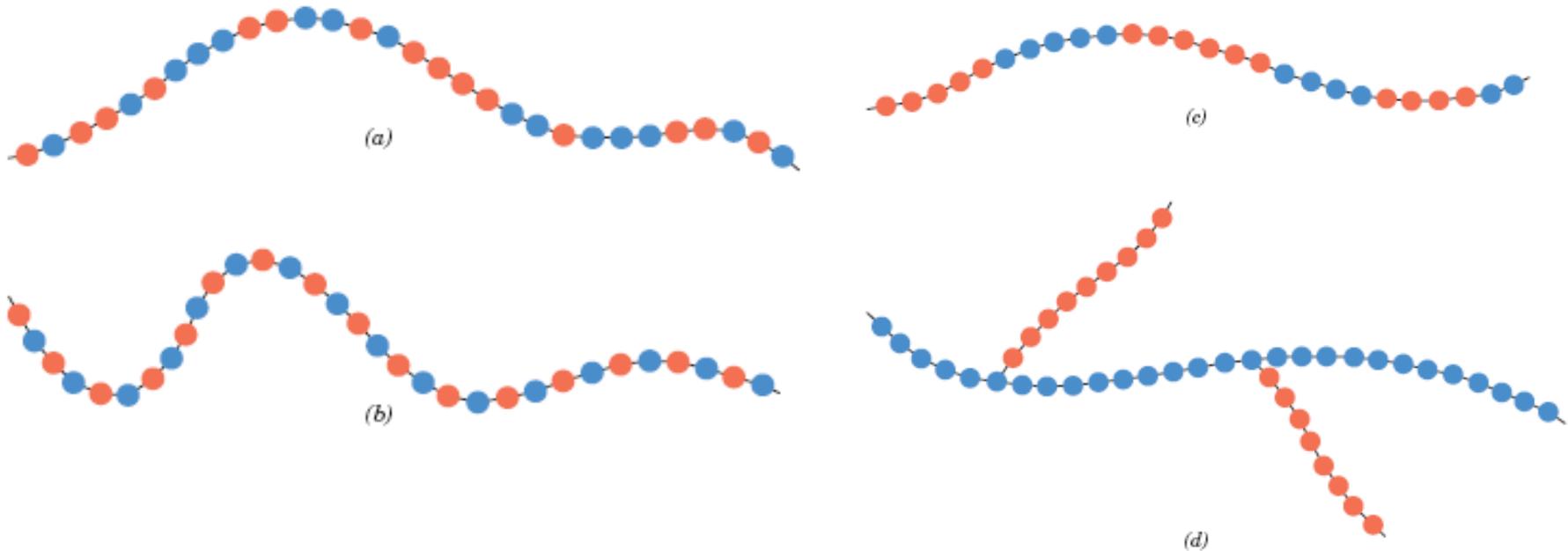
Ramificada

Reticulada
(com ligações cruzadas)



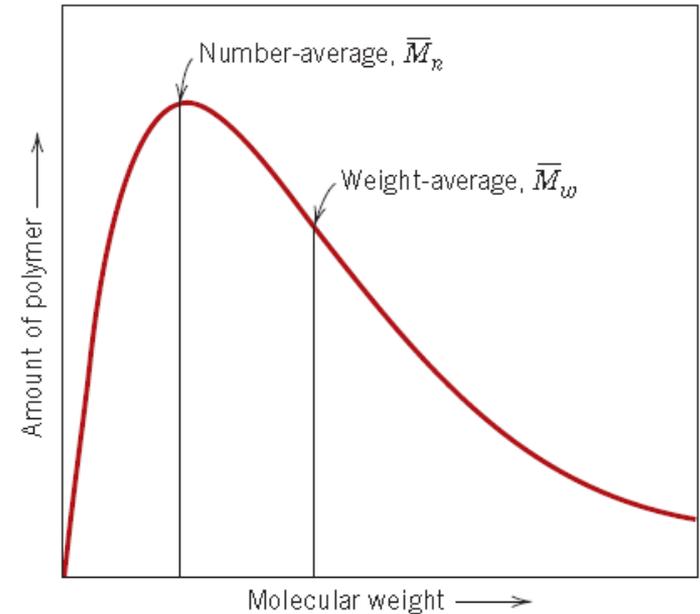
Tipos de Polímeros : Homopolímeros e Copolímeros ¹²

- **HOMOPOLÍMERO**: polímero contendo um único tipo de mero.
- **COPOLÍMERO** : polímero contendo duas ou mais espécies de meros.



Tipos de distribuição dos diferentes meros nas moléculas dos copolímeros: (a) aleatória, (b) alternada, (c) em bloco e (d) enxertado (graft)

- Um polímero é constituído de longas cadeias de tamanho não-uniforme. Os tamanhos das cadeias podem ser representados numa curva de distribuição, de quantidade (i) de cadeias com massas molares M_i .
- A curva, por sua vez, é caracterizada por valores médios: M_n e M_w .



MASSA MOLAR MÉDIA NUMÉRICA :
$$\overline{M}_n = \sum_i x_i M_i$$

onde: x_i , *fração numérica do total de moléculas que possuem massa M_i (massa molar média das cadeias dentro do intervalo de tamanho i)*

MASSA MOLAR MÉDIA PONDERADA:
$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

onde: w_i , *fração em massa do total de moléculas que possuem massa M_i (massa molar média das cadeias dentro do intervalo de tamanho i)*

EXEMPLO DE CÁLCULO

Considere a seguinte amostra de um material polimérico:

n_i	M_i (g/mol)	x_i	$x_i * M_i$	w_i	$w_i * M_i$
2	1.000.000				
5	700.000				
10	400.000				
4	100.000				
2	50.000				

Considere a seguinte amostra de um material polimérico:

n_i	M_i (g/mol)	x_i	$x_i * M_i$	w_i	$w_i * M_i$
2	1.000.000	0,09			
5	700.000	0,22			
10	400.000	0,43			
4	100.000	0,17			
2	50.000	0,09			

23

Considere a seguinte amostra de um material polimérico:

n_i	M_i (g/mol)	x_i	$x_i * M_i$	w_i	$w_i * M_i$
2	1.000.000	0,09	86.957		
5	700.000	0,22	152.174		
10	400.000	0,43	173.913		
4	100.000	0,17	17.391		
2	50.000	0,09	4.348		
23			434.783		

Massa molar
média numérica

Considere a seguinte amostra de um material polimérico:

n_i	M_i (g/mol)	x_i	$x_i * M_i$	w_i	$w_i * M_i$
2	1.000.000	0,09	86.957		
5	700.000	0,22	152.174		
10	400.000	0,43	173.913		
4	100.000	0,17	17.391		
2	50.000	0,09	4.348		
23	10.000.000		434.783		

Massa molar
média numérica

Considere a seguinte amostra de um material polimérico:

n_i	M_i (g/mol)	x_i	$x_i * M_i$	w_i	$w_i * M_i$
2	1.000.000	0,09	86.957	0,20	
5	700.000	0,22	152.174	0,35	
10	400.000	0,43	173.913	0,40	
4	100.000	0,17	17.391	0,04	
2	50.000	0,09	4.348	0,01	
23	10.000.000		434.783		

Massa molar
média numérica

Considere a seguinte amostra de um material polimérico:

n_i	M_i (g/mol)	x_i	$x_i * M_i$	w_i	$w_i * M_i$
2	1.000.000	0,09	86.957	0,20	200.000
5	700.000	0,22	152.174	0,35	245.000
10	400.000	0,43	173.913	0,40	160.000
4	100.000	0,17	17.391	0,04	4.000
2	50.000	0,09	4.348	0,01	500
23	10.000.000		434.783		609.500

Massa molar
média numérica

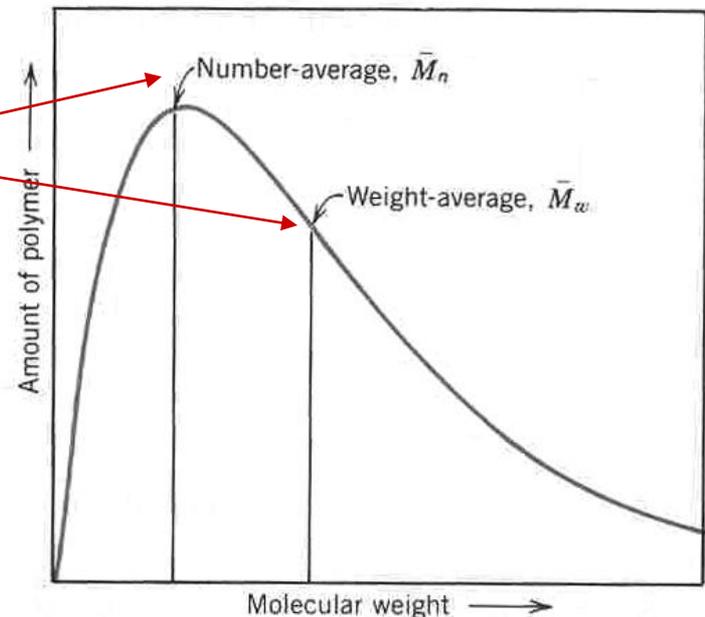
Massa molar
média ponderada

- **Polidispersão**: relação entre as médias de massa molar ponderada e numérica.
 - Quanto mais variados forem os tamanhos das moléculas, maior será a polidispersão (que sempre é maior que 1)
 - Quando os tamanhos das cadeias são próximos, a polidispersão é aproximadamente 1.

$$\overline{M}_w > \overline{M}_n$$

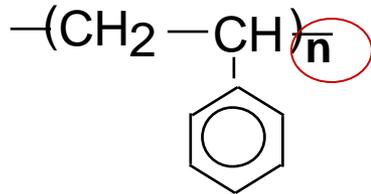
$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Polidispersão molecular **PD**

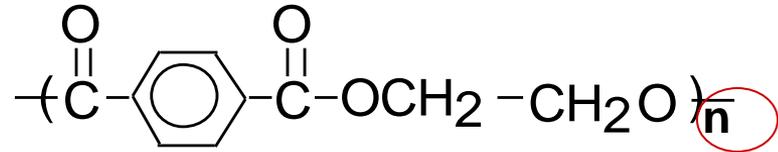


POLIDISPERSÃO E GRAU DE POLIMERIZAÇÃO 21

- O **grau de polimerização** (n) representa a quantidade média de meros existentes numa molécula (tamanho médio da cadeia em unidades de mero):



POLIESTIRENO (PS)



POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

Grau de polimerização:

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} \quad \text{ou} \quad n_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{m}}$$

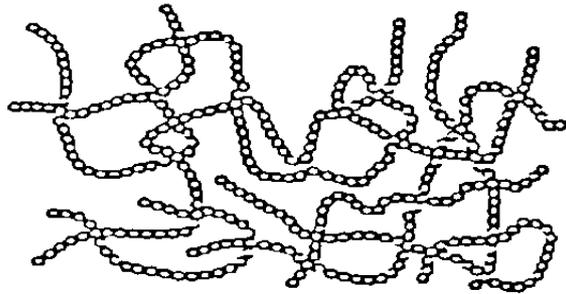
onde: \overline{M}_n = massa molar média numérica

\overline{M}_w = massa molar média ponderada

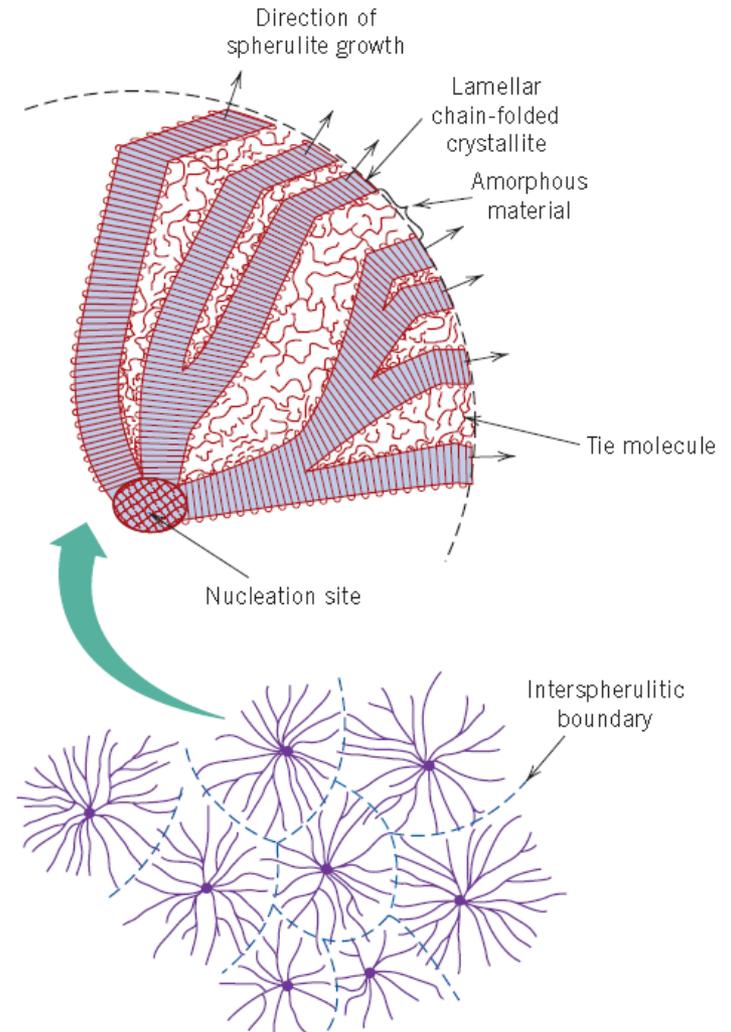
\overline{m} = massa molar do mero

CRISTALINIDADE

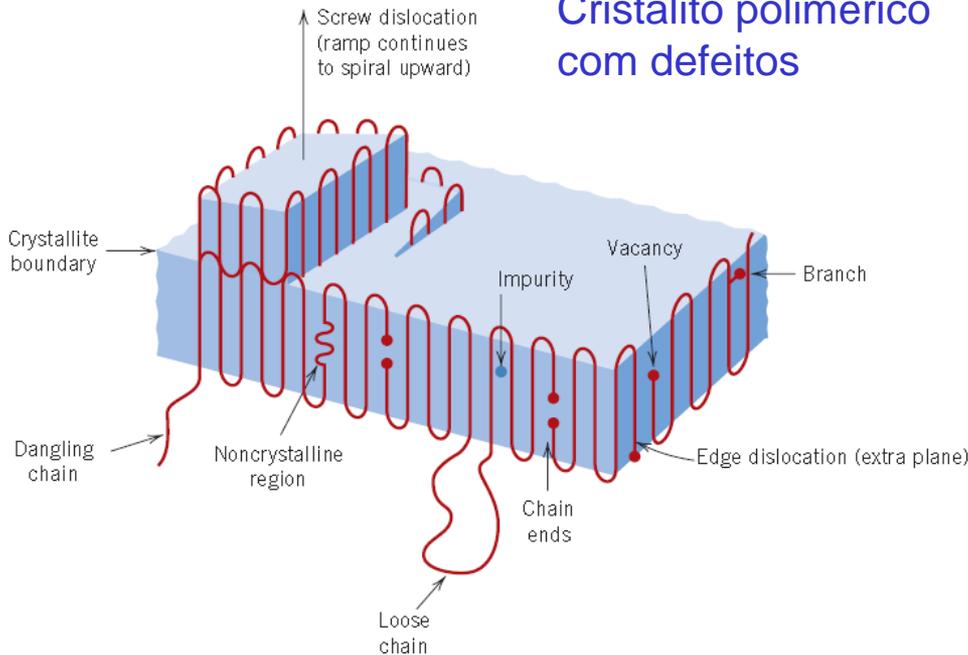
100% Amorfo



Representação esquemática da estrutura de um esferulito

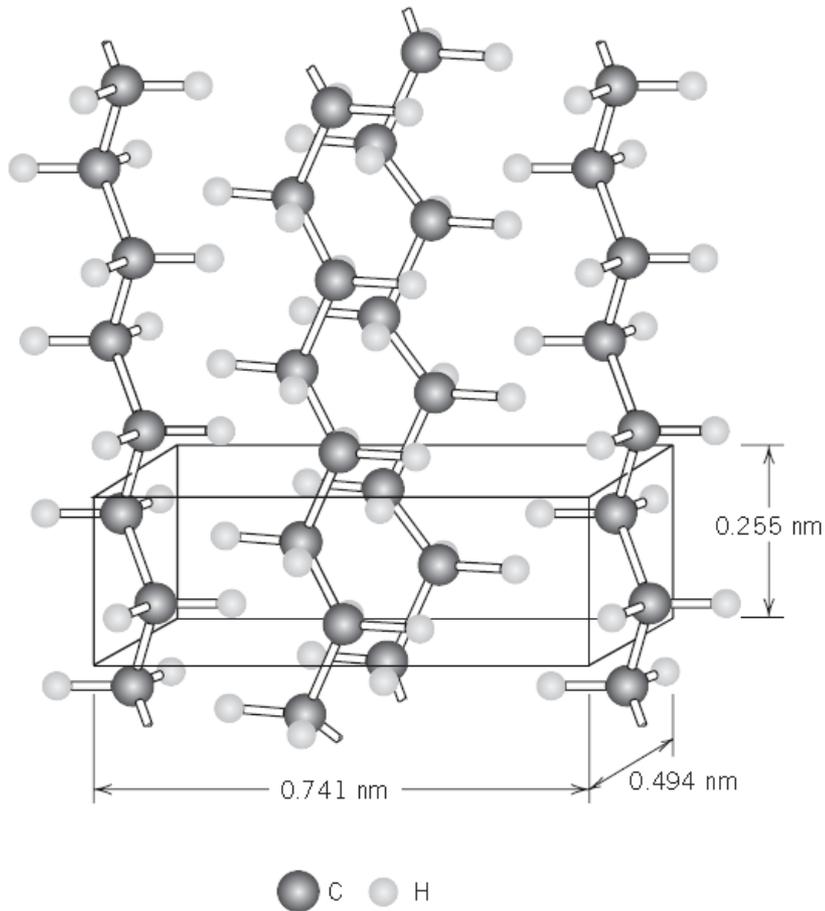


Cristalito polimérico com defeitos

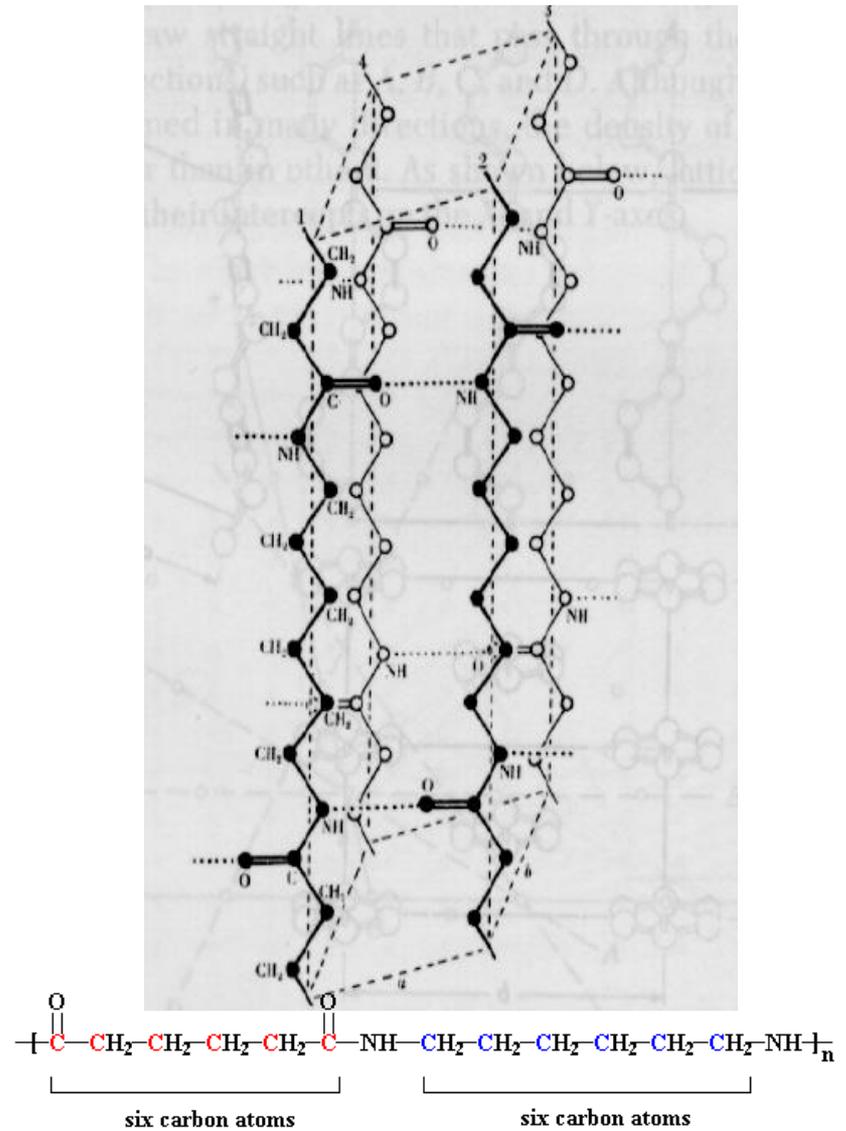


CRISTALINIDADE

**Célula unitária
(ortorrômbica) da parte
cristalina do polietileno
(PE)**



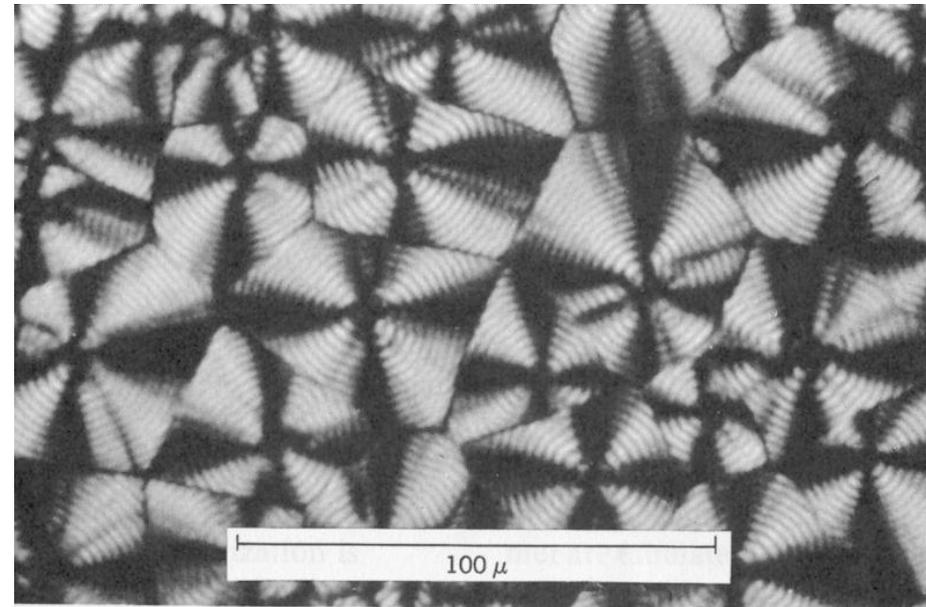
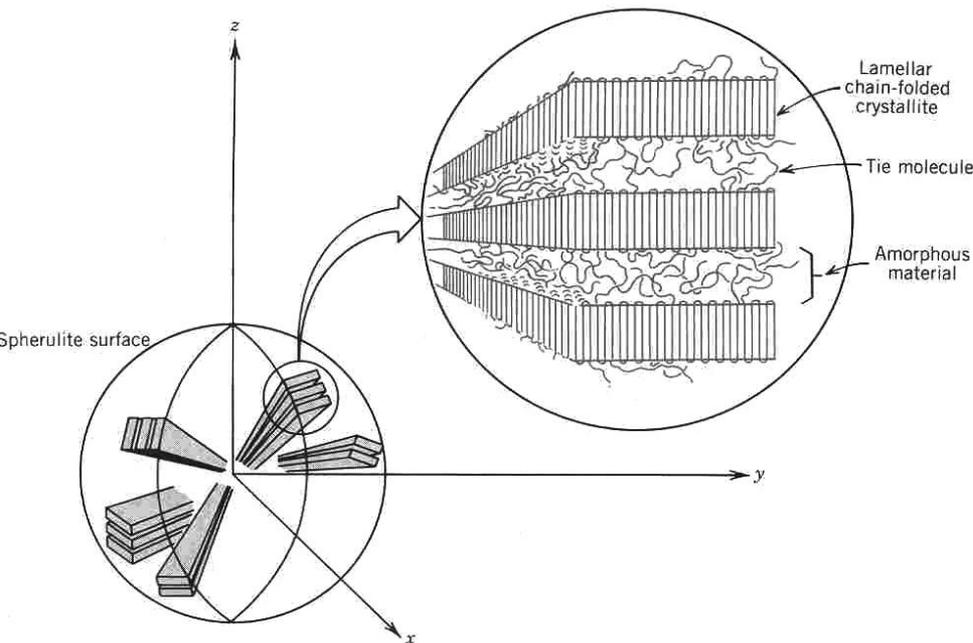
**Célula unitária
(triclínica) da parte
cristalina do Nylon 6,6**



Grau de cristalinidade (% em peso)

$$\% \text{cristalinidade (em peso)} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

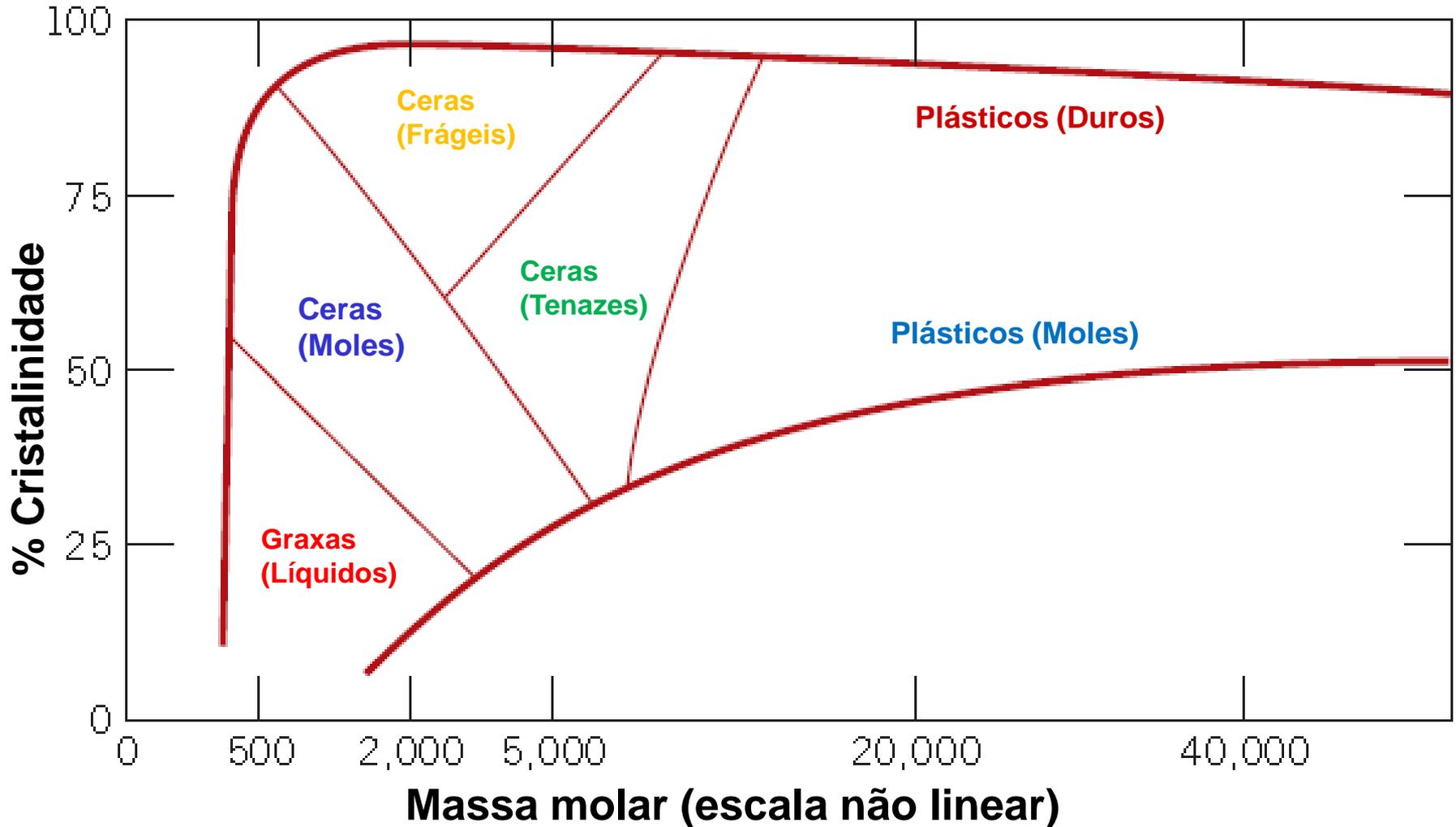
onde: ρ_s , densidade do polímero; ρ_a , densidade da parte amorfa;
 ρ_c , densidade da parte cristalina



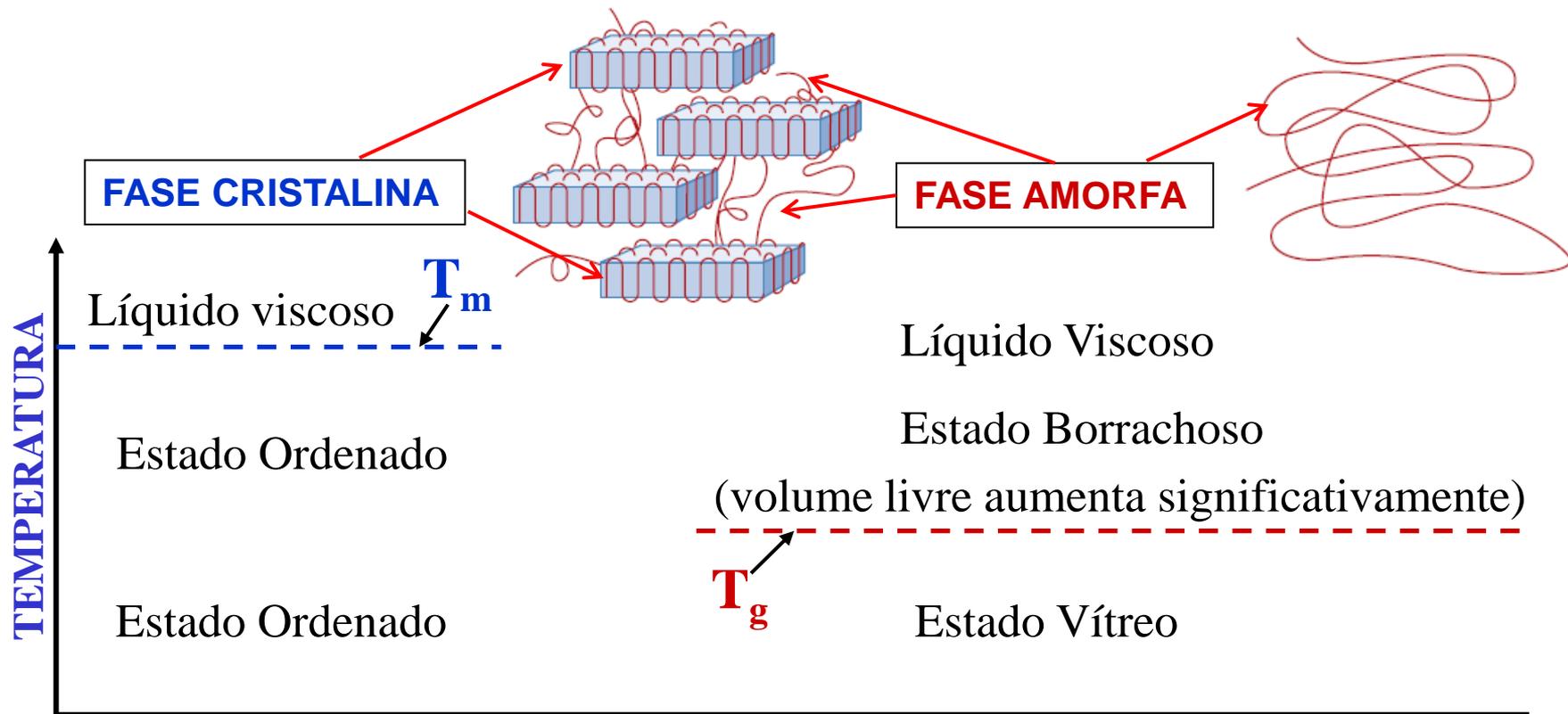
Representação de uma estrutura esferulítica

Fotografia por microscopia óptica com luz polarizada de uma estrutura esferulítica.

Efeito do grau de cristalinidade e da massa molar nas características físicas do polietileno (PE)



Nota: esses comportamentos dependem da temperatura



Observação: não existem polímeros 100% cristalinos, apenas semicristalinos e amorfos

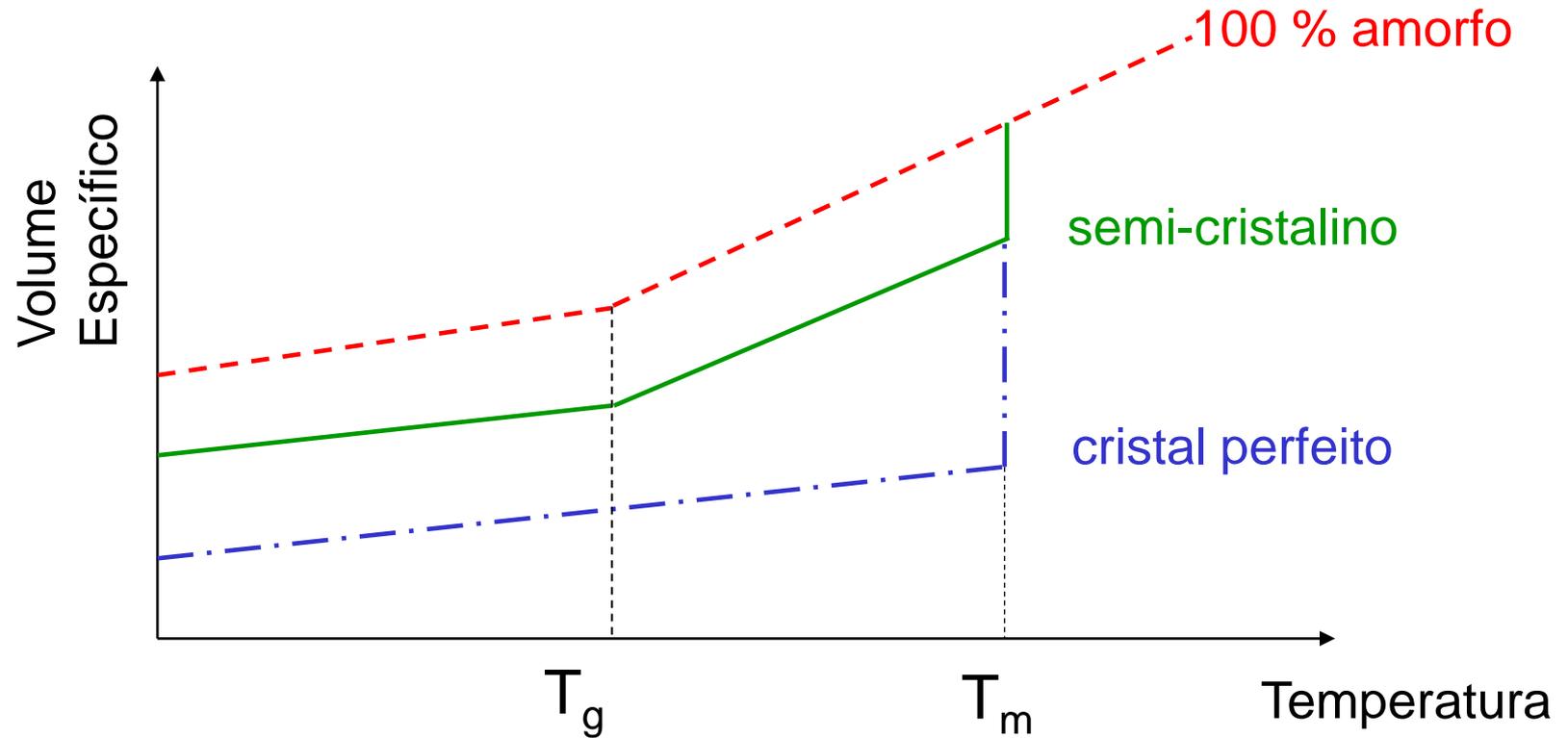
A temperatura de transição vítrea T_g depende da flexibilidade das cadeias e da possibilidade dos **segmentos sofrerem rotação**.

Se $T > T_g$ → alta mobilidade das cadeias

Se $T < T_g$ → baixa mobilidade das cadeias

A flexibilidade das cadeias diminui pela introdução de grupos atômicos grandes ou quando há formação de ligações cruzadas → aumenta T_g

TRANSIÇÕES TÉRMICAS



T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão cristalina

TRANSIÇÕES TÉRMICAS

Os polímeros 100% amorfos não possuem temperatura de fusão cristalina, apresentando apenas a *temperatura de transição vítrea* (T_g).

Se $T_{uso} < T_g$ \Rightarrow o polímero é rígido

Se $T_{uso} > T_g$ \Rightarrow o polímero é “borrachoso”

Se $T_{uso} \gg T_g$ \Rightarrow a viscosidade do polímero diminui progressivamente, até que seja atingida a temperatura de degradação

POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E TERMOFIXOS

Os polímeros podem ser classificados em 2 grupos, de acordo com o processo que sofrem sob aquecimento: termoplásticos e termofixos.

TERMOPLÁSTICOS

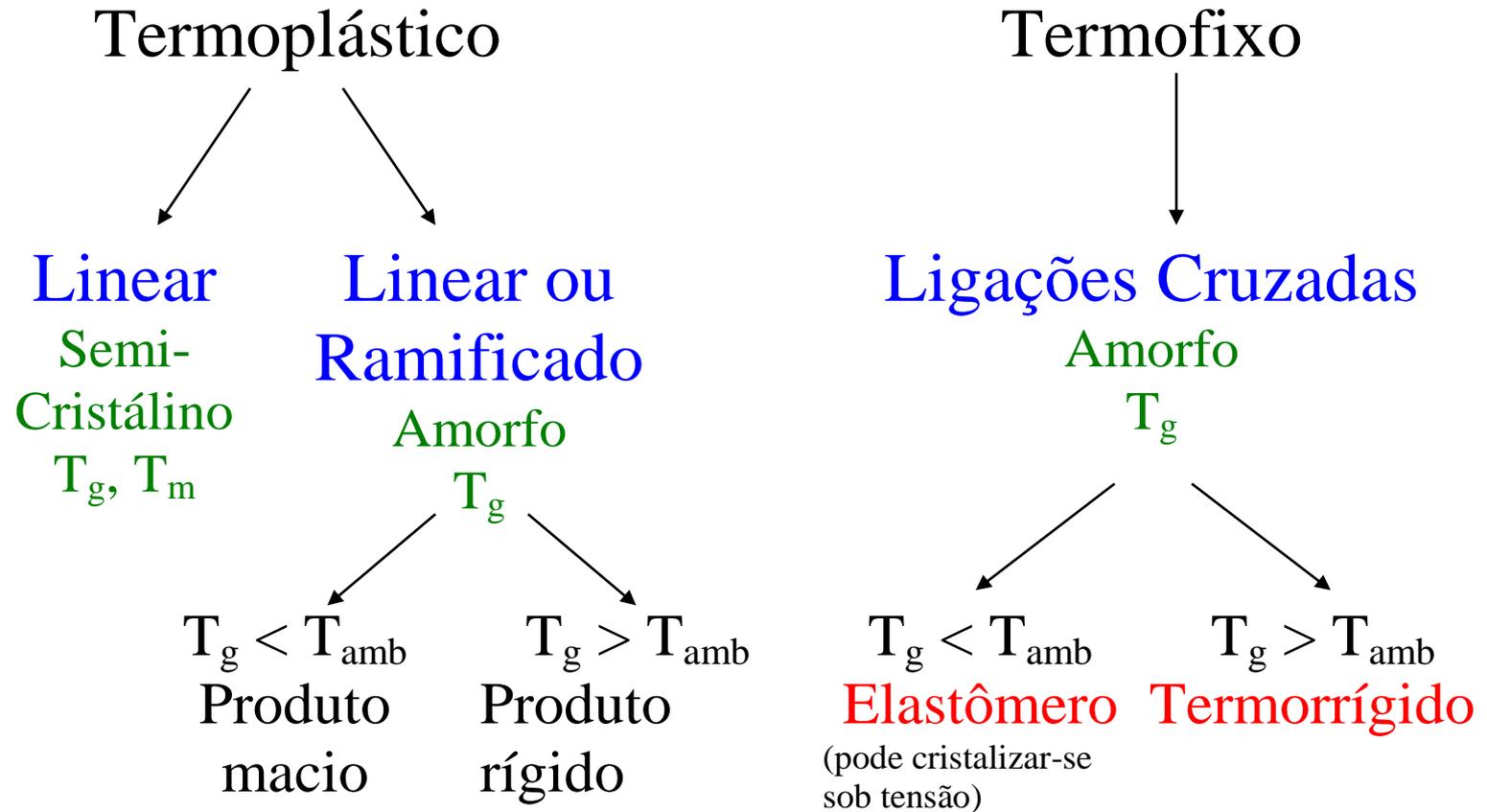
- Amolece sob aquecimento, flui sob pressão, solidifica sob resfriamento, num processo reversível. É moldável e remoldável.
- Parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos.
- Lineares ou ramificados.

POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS E TERMOFIXOS

TERMOFIXOS

- Podem ser conformados plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação.
- O produto final é, em geral, rígido e não apresenta escoamento (não se liquefaz) com o aumento da temperatura.
- São insolúveis e infusíveis.
- Mais resistentes ao calor do que os termoplásticos.
- Usualmente amorfos.
- Possuem uma estrutura tridimensional em rede com ligações cruzadas.

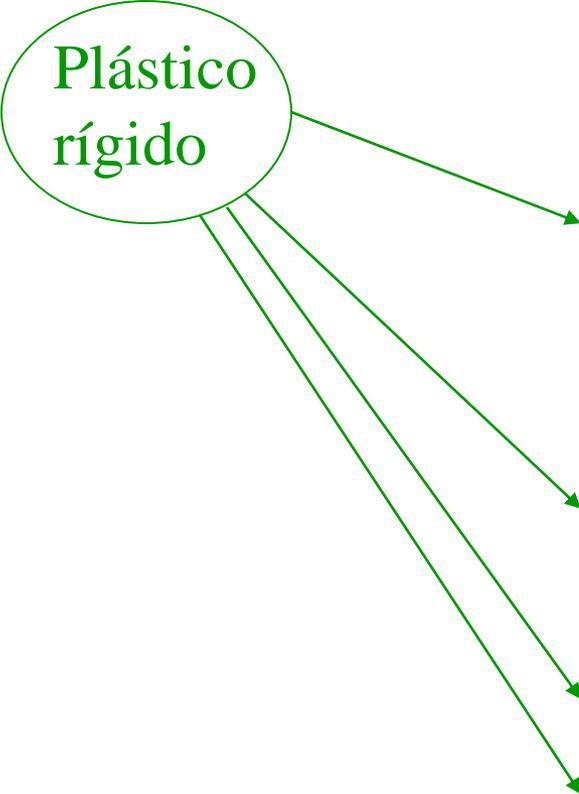
Utilização do polímero de acordo com a temperatura



Exemplos de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m)

Polímero	T_g	T_m
PEAD	-110	137
PEBD	-90	110
PVC	105	212
PTFE	-90	327
PP	-20	175
PS	100	Não possui
Nylon 6,6	57	265
PET	73	265
PC	150	Não possui
NR	-60	Não possui

Plástico rígido



Plástico flexível

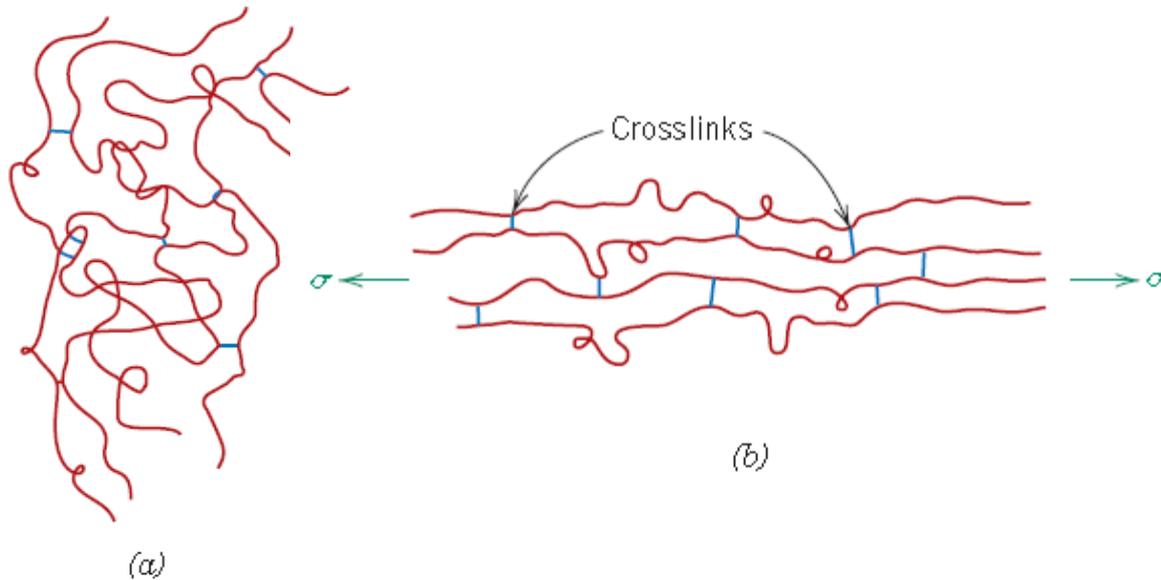


Elastômero



Elastômeros

- Quando submetidos a tensão, os elastômeros se deformam, mas voltam ao estado inicial quando a tensão é removida.



Cadeia de moléculas de um elastômero:

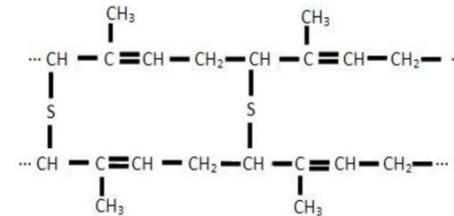
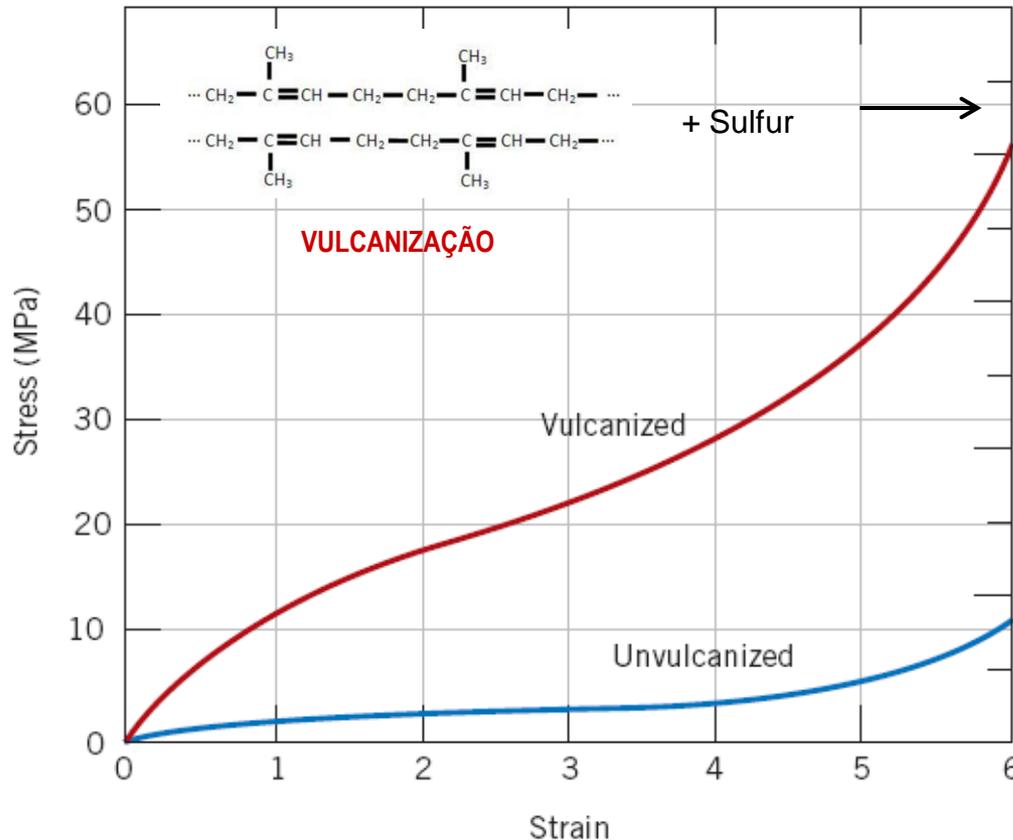
(a) no estado não-deformado (livre de tensões)

(b) deformado elasticamente em resposta a uma tensão σ

- Os elastômeros apresentam **baixo módulo de elasticidade**.
- São polímeros **amorfos ou com baixa cristalinidade** (obtida sob tensão).
- Apresentam geralmente altas deformações elásticas, resultantes da combinação de alta mobilidade local de trechos de cadeia (**baixa energia de interação intermolecular**) e **baixa mobilidade total das cadeias** (**ligações covalentes cruzadas entre cadeias ou reticuladas**).

Elastômeros

Exemplos: Poliisopreno (borracha natural), polibutadieno, SBS, borrachas de silicone, borracha nitrílica, borracha cloropreno



- **BORRACHA NÃO-VULCANIZADA:** mais macia, pegajosa e com baixa resistência à abrasão.
- **BORRACHA VULCANIZADA:** valores maiores de módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência à degradação oxidativa.

Comportamento tensão - deformação até alongação de 600% para uma borracha natural vulcanizada e sem vulcanizar.

- A técnica usada para o processamento de um polímero depende basicamente:

- (1) de o material ser **termoplástico ou termofixo**.

- (2) da **temperatura** na qual ele **amolece**, no caso de material termoplástico.

- (3) da **estabilidade química** (resistência à degradação oxidativa e à diminuição da massa molar das moléculas) do material a ser processado.

- (4) da **geometria** e do **tamanho do produto** final.

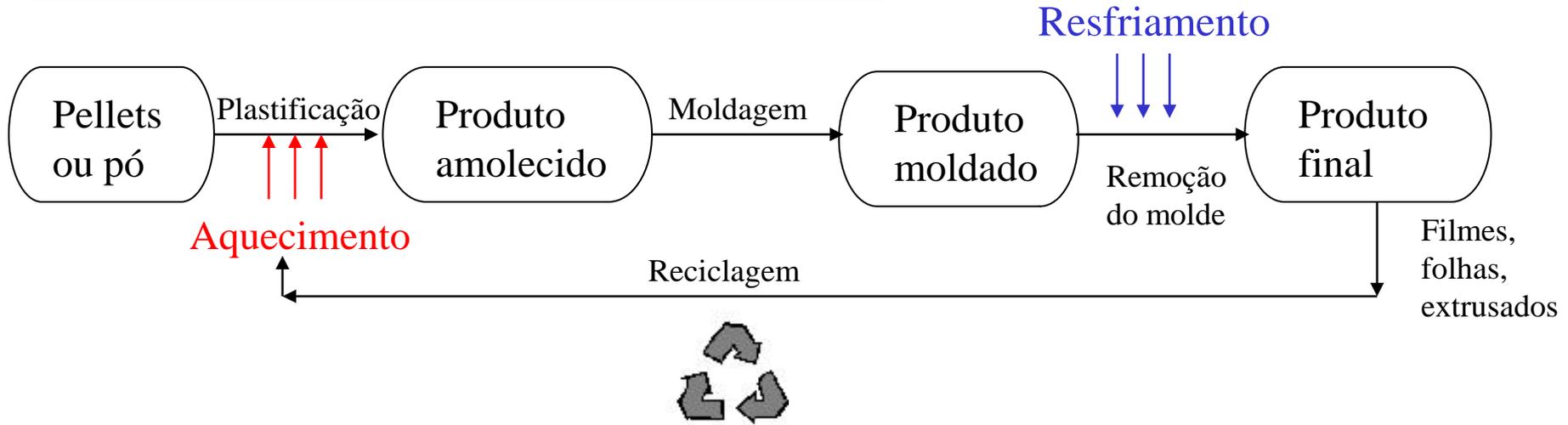
- Os materiais poliméricos normalmente são processados em **temperaturas elevadas** (**acima de 100°C**) e geralmente com a aplicação de **pressão**.
- Os termoplásticos amorfos são processados acima da **temperatura de transição vítrea** e os semicristalinos acima da **temperatura de fusão**. Em ambos os casos a **aplicação de pressão** deve ser mantida durante o **resfriamento** da peça para que a mesma retenha sua forma .
- Os termoplásticos podem ser reciclados.

O processamento dos polímeros termofixos é geralmente feito em duas etapas:

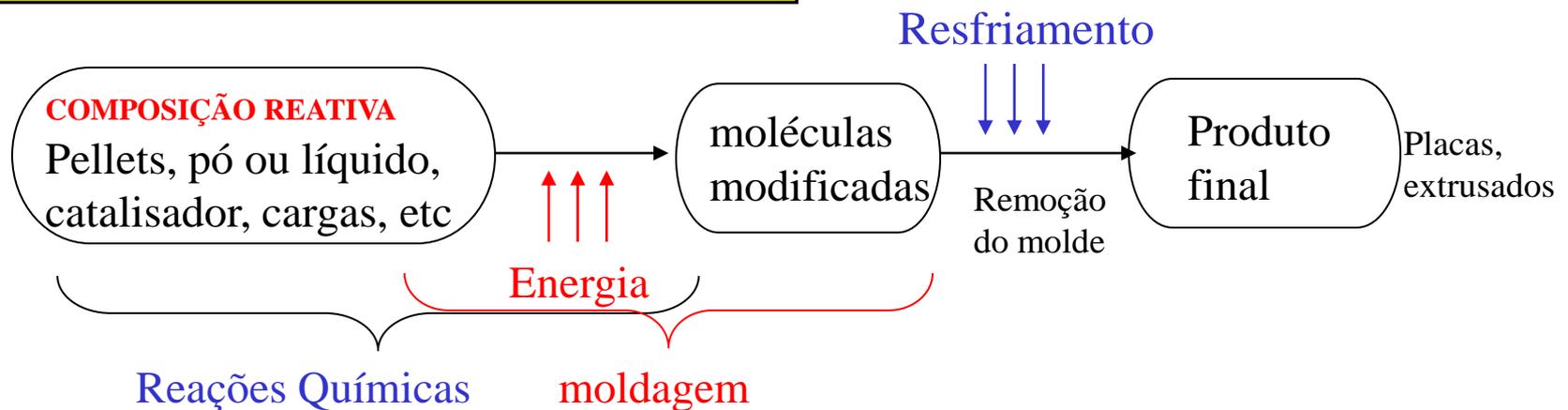
- (1) Preparação de **composição reativa** contendo **polímero de baixa M_w** (líquido) (algumas vezes chamado pré-polímero).
- (2) **Processamento e cura (reticulação, vulcanização)** do “pré-polímero” para obter uma peça dura e rígida, geralmente em um molde que tem a forma da peça acabada.

- A etapa de “cura” pode ser realizada através de aquecimento ou pela adição de catalisadores, em geral com a aplicação de pressão.
- Durante a “cura” ocorrem mudanças químicas e estruturais em escala molecular, com formação de ligações cruzadas ou reticuladas.
- Os polímeros termofixos são dificilmente recicláveis, não são fusíveis, podem ser usados em temperaturas maiores do que as temperaturas de utilização dos termoplásticos, e são quimicamente mais inertes.

Processamento de polímeros **termoplásticos**



Processamento de polímeros **termofixos**



...finalizando : Estrutura e Propriedades dos Materiais Poliméricos

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - entender que as propriedades dos materiais poliméricos são bastante variáveis em função das diferentes características que os polímeros podem apresentar: composição química; massa molecular média; estruturas (linear, ramificada, reticulada); disposição dos grupamentos funcionais dentro das cadeias poliméricas.
 - definir os termos: polímero; monômero; mero; homopolímero; copolímero; grau de polimerização.
 - esquematizar os dois tipos de reação de polimerização mais comuns: adição e condensação.
 - calcular, a partir de dados de distribuições de massas moleculares, os valores das massas molares médias numérica e ponderada, bem como o valor da polidispersão.
 - entender como as propriedades dos materiais poliméricos são afetadas pela distribuição das massas moleculares e pela porcentagem de cristalinidade.
 - esquematizar as transições térmicas que apresentam polímeros semicristalinos ou completamente amorfos: temperatura de fusão da fase cristalina T_m (ou T_f) e temperatura de transição vítrea T_g .
 - perceber que as temperaturas de transição T_g e T_m de um polímero indicam o seu aspecto físico a temperatura ambiente.
 - definir os seguintes tipos de materiais poliméricos : polímero termoplástico; polímero termofixo; elastômero.
 - esquematizar as suas rotas de processamento e de reciclagem dos tipos de polímeros estudados.

Referências

- **Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Cap. 14 .
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008. Cap. 16 .
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6^a Ed. Pearson. 2008. Cap. 13 .
- **Callister, W.D.; Rethwisch, D.G.** Fundamentals of Materials Science and Engineering. 4th Ed. Cap. 13, itens 13-12 a 13-16; Cap. 14, item 14-11 .