

Generalidades sobre polímeros

Introdução às estruturas poliméricas

Existem três categorias fundamentais de divisão dos materiais:

- Metais;
- Cerâmicas;
- Polímeros;

Um polímero é um material constituído por macromoléculas (geralmente de origem orgânica) formada pela repetição de moléculas pequenas denominadas monômeros, unidas por ligações químicas (ligações covalentes).

Os **polímeros naturais**, que são derivados de plantas e animais, tais como: madeira, borracha, algodão, lã, couro, seda e outros vêm sendo utilizados por muitos séculos, desde as civilizações primitivas. Outros tipos de polímeros naturais são as proteínas, as enzimas, os amidos e a celulose, que conferem importância nos processos biológicos e fisiológicos tanto de plantas, como de animais.

Com o avanço da ciência, da pesquisa e da tecnologia, foi possível desenvolver grandes quantidades de materiais poliméricos, devido ao estudo e compreensão da estrutura molecular dos polímeros. Pode-se dizer que o campo dos materiais sofreu uma grande revolução com a chegada dos **polímeros sintéticos** com o fim da Segunda Guerra Mundial (1945).

As vantagens dos polímeros sintéticos são: 1- podem ser produzidos a custos baixos e; além disso, 2- as suas propriedades podem ser controladas e reguladas a nível molecular, no qual muitas vezes são superiores às suas contrapartes naturais.

Assim como os metais e as cerâmicas, as propriedades dos polímeros estão relacionadas de maneira complexa à sua composição estrutural. Com isso, é importante compreender as estruturas moleculares dos materiais poliméricos, assim como as relações entre a estrutura e algumas propriedades físicas, químicas e mecânicas desse tipo de material; os tipos encontrados; métodos de conformação e polimerização.

Moléculas dos Polímeros

Polímero vem do grego *poly*, que significa “muitos”. As moléculas que formam os polímeros são geralmente longas e flexíveis, são macromoléculas, compostas por subunidades estruturais chamadas **mero** (do grego, “partes”), que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia molecular. Um único mero é chamado de monômero; já o termo polímero foi criado para indicar muitos meros. A figura 2.1 traz a representação esquemática por meio de ligações químicas do conceito de mero, monômero e polímero.

Monômero, Mero e Polímero

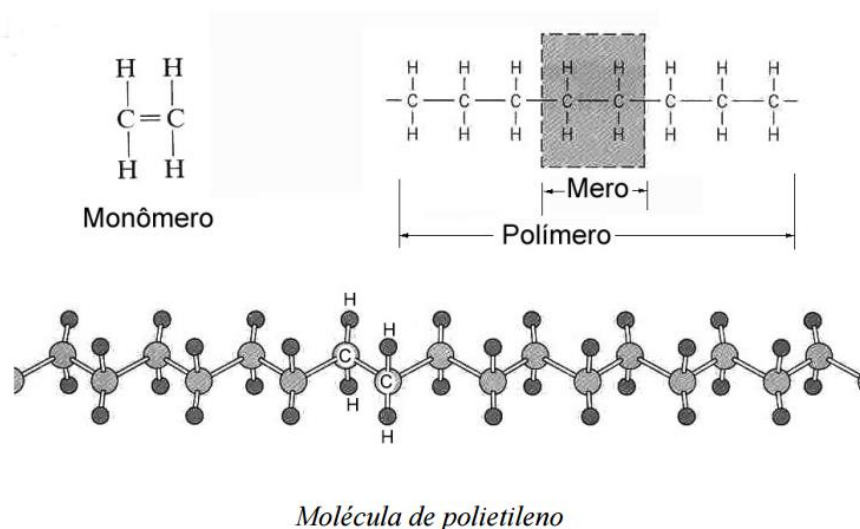


Figura 2.1: Modelo esquemático da representação de um monômero, mero, polímero e macromolécula.

Essas moléculas geralmente são formadas por **hidrocarbonetos** (composto por átomos de carbono e hidrogênio), visto que os polímeros possuem uma origem orgânica. Nessa situação os átomos se ligam entre si, dentro da molécula, por meio de **ligação covalente**. Na ligação covalente as configurações eletrônicas estáveis são adquiridas pelo compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. Dois átomos ligados de maneira covalente irão cada um contribuir com pelo menos um elétron para a ligação, e os elétrons compartilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos.

2.1 Estruturas e conformações moleculares dos polímeros

A característica mais significativa dos polímeros é que eles consistem em moléculas muito grandes, e sua estrutura molecular é capaz de apresentar configurações e conformações praticamente sem limites. O comprimento, a extensão das ramificações e das ligações cruzadas, bem como a organização das cadeias são características fundamentais dos polímeros que determinam as propriedades dos materiais poliméricos.

Sabe-se, então, que os polímeros são compostos por várias unidades repetidas de mero. Quando todas as unidades repetidas ao longo da cadeia são do mesmo tipo, tem-se um **homopolímero**. Já, quando, as moléculas poliméricas são formadas por duas ou mais unidades mero diferentes, tem-se o que chamamos de **copolímero**. Isso pode ser visualizado na figura 2.1-1. Os copolímeros são geralmente produzidos sinteticamente, visto que os cientistas e químicos de materiais buscam sempre materiais que possam ser produzidos com custo baixo e apresentar propriedades melhoradas ou com melhores combinações de propriedades.

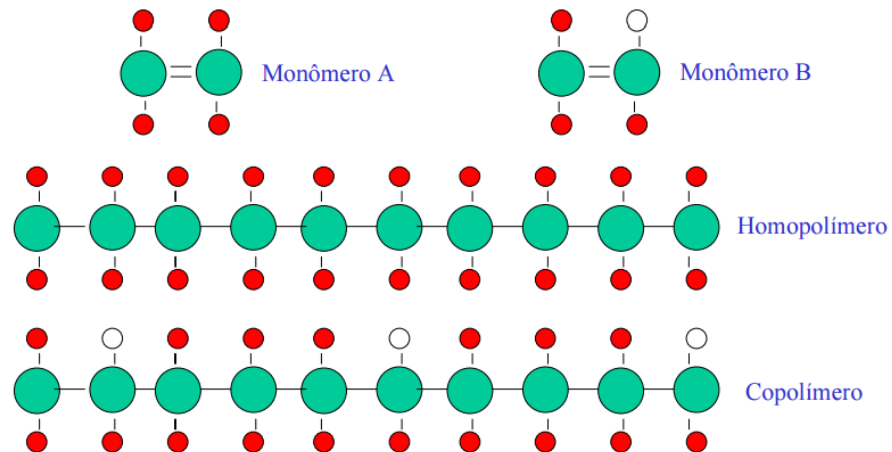


Figura 2.1-1: representação de moléculas do tipo homopolímeros, formadas pelo mesmo tipo de mero; e do tipo copolímero, formado por dois ou mais tipos diferentes de mero.

Além disso, as ligações simples na cadeia molecular podem sofrer rotação e torção em três dimensões e isso pode ocasionar moléculas compostas por uma única cadeia formada por vários átomos com grande quantidade de dobras, torções e contorções. Os polímeros, dado o grande número e extensão de cadeias moleculares,

podem se espiralar, contorcer e dobrar, o que implica em um entrelace e embaraço entre as moléculas de cadeias vizinhas.

1.1.1 Polímeros lineares

São formados por unidades de mero unidas do início ao fim em cadeias únicas. Essas longas cadeias são flexíveis. Tal estrutura pode ser vista na figura 2.1.1a, onde cada círculo é um mero. Nos polímeros lineares podem existir grandes quantidades de ligações de van de Waals. Um exemplo de estrutura linear é o polietileno, que pode ser visualizada no figura 2.1.1b

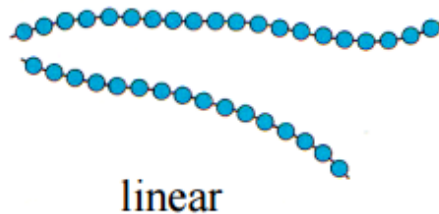


Figura 2.1.1a: representação esquemática da estrutura linear. Cada círculo representa um mero.

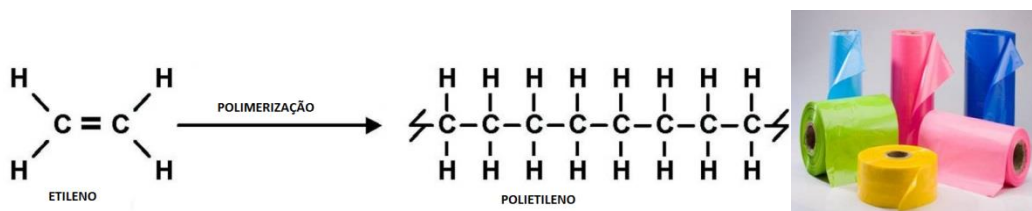


Figura 2.1.1b: representação da ligação química dos átomos de etileno, mero, que se unem linearmente para formarem o polietileno.

1.1.2 Polímeros Ramificados

São aqueles cujas cadeias principais possuem **ramificações laterais**. Tais ramificações fazem parte da cadeia e são consequências de reações paralelas que acontecem durante a síntese do material. Essa estrutura molecular pode ser vista na figura 2.1.2.

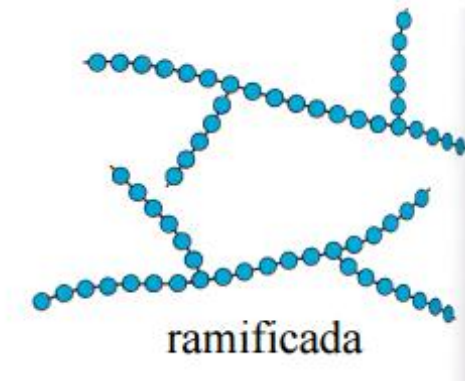


Figura 2.1.2: estrutura molecular de um polímero ramificado.

1.1.3 Polímeros com ligações cruzadas

Nesse tipo de polímero as **cadeias** lineares **adjacentes** estão **unidas** às outras em várias posições por meio **de ligações covalentes**. Essas ligações, assim como no tipo anterior, também são obtidas no processo de síntese, porém são reações químicas primárias. Muitos materiais elásticos com características de borracha apresentam essas ligações.

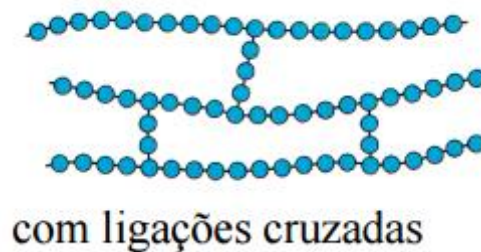


Figura 2.1.3: cadeia molecular de um polímero com ligações cruzadas.

1.1.4 Polímeros em rede

São cadeias com unidades trifuncionais, ou seja, possuem três ligações covalentes ativas e formam redes tridimensionais. Materiais do tipo epóxi e à base de fenolformaldeído fazem parte desse grupo. A cadeia de um polímero em rede pode ser vista na figura 2.1.4. Cabe ressaltar que os polímeros não são de um único tipo estrutural distinto. Pode ser predominantemente de um tipo.

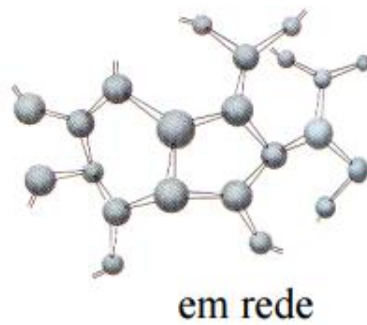


Figura 2.1.4: estrutura molecular de polímero em rede.

Polimerização

Polímeros sintéticos de grandes pesos moleculares podem ser obtidos pela combinação de monômeros através de um grande número de mecanismos de reação chamada de polimerização. As reações de polimerização estão agrupadas em duas classificações gerais: **adição** e **condensação**.

1.2 Polimerização por adição (em cadeia)

Um tipo de polimerização é por adição ou também chamada de reação em cadeia é o processo pelo qual monômeros bifuncionais são adicionados, um de cada vez, ao longo da cadeia para formar estruturas lineares. O crescimento da cadeia se dá de forma rápida, por exemplo, 1.000 unidades mero podem ser unidos em até 10^3 segundos. Os estágios da polimerização por adição são: indução; propagação e terminação, que serão descritos a seguir. Polímeros obtidos por essa polimerização possuem maior estabilidade dimensional.

Indução- dentro desse estágio ocorrem dois processos: *ativação* e *iniciação*. Para iniciar esse tipo de polimerização são necessárias uma fonte de radicais livres $R\bullet$ (um átomo ou um grupo de átomos que possui um elétron não emparelhado) e monômero com a presença de um grupo insaturado (ligação dupla). A *ativação* é a geração de $R\bullet$ por meio de um reagente secundário químico ou processo físico. Quando o radical livre e seu elétron não-emparelhado se aproxima de um monômero com ligação dupla de alta densidade de elétrons, um elétron é extraído da dupla ligação e se liga no $R\bullet$ para formar uma ligação, deixando o outro elétron da dupla

ligação

livre

desemparelhado.

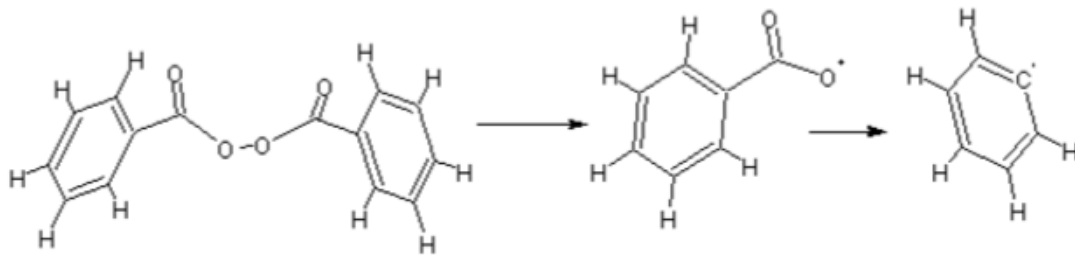


Figura 3.1: imagem da ativação do peróxido de benzoíla. A ligação -o-o- é quebrada e o par de elétrons é dividido em dois fragmentos. O ponto preto ao lado do oxigênio do radical livre simboliza o elétron não-emparelhado.

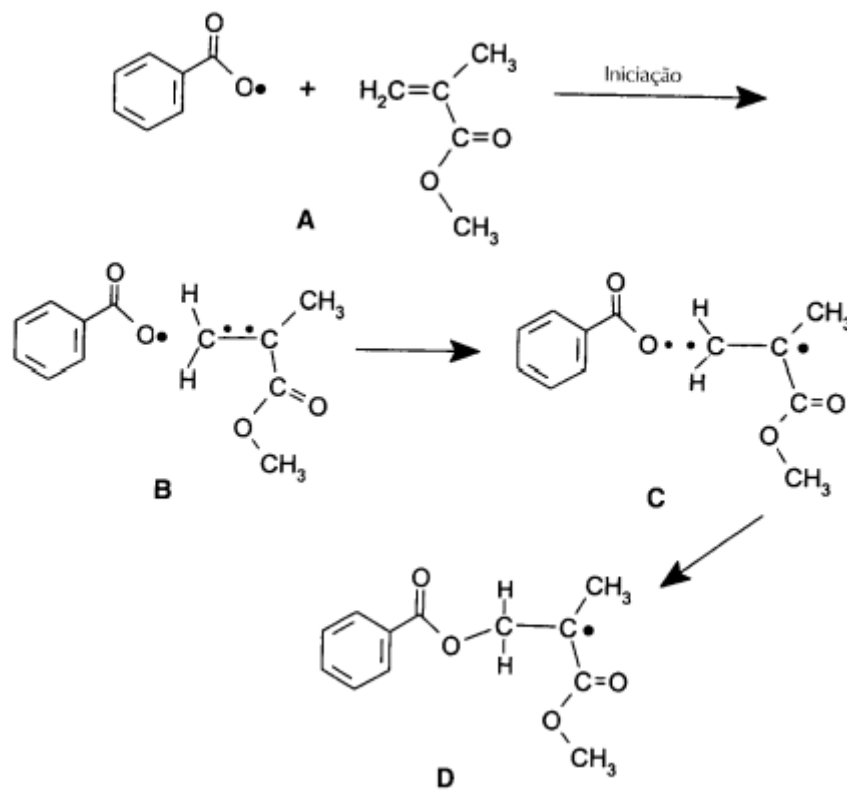


Figura 3.1.2: Iniciação de uma molécula de metacrilato de metila. O elétron não emparelhado do radical livre se aproxima da molécula de metacrilato de metila (A e B), formam-se um par de elétron e uma ligação covalente entre o monômero e o radical livre (C e D). O elétron não-emparelhado remanescente torna a nova molécula um radical livre (D).

Propagação- O complexo monômero-radicalis livres resultante age como um novo centro de radical livre quando se aproxima de um outro monômero para formar um dímero (dois monômeros unidos). A propagação envolve o crescimento linear da molécula à medida que unidades do monômero se fixam umas às outras em sucessão

para produzir a molécula da cadeia. Para melhor compreensão, observar a figura 3.1.3.

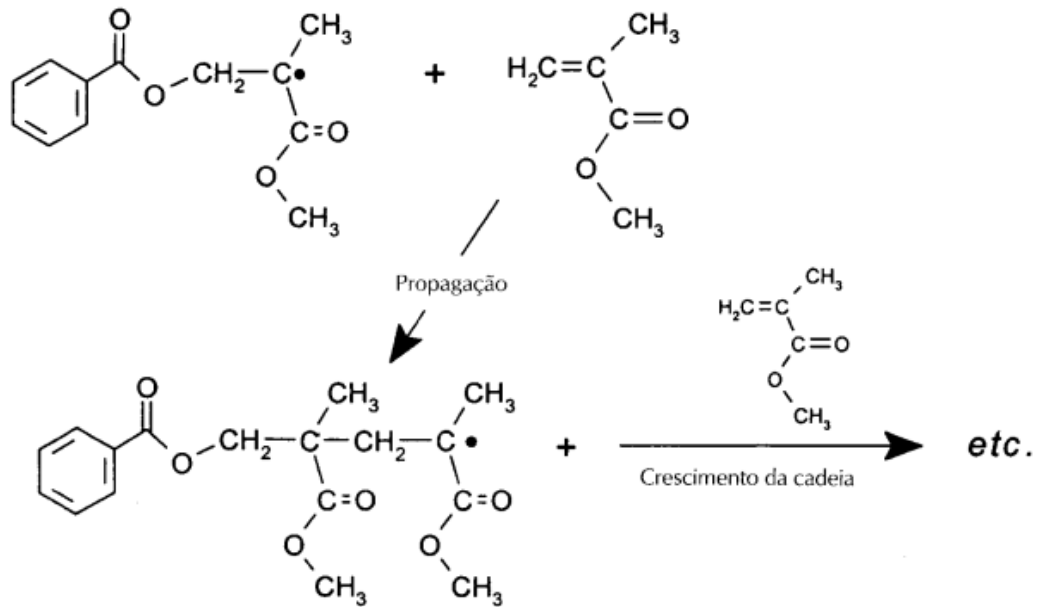


Figura 3.1.3: propagação e crescimento da cadeia.

Terminação- a etapa anterior se encerra de diferentes formas. Ou quando ocorre união direta de dois radicais livres finais de cadeia ou quando um átomo de hidrogênio é trocado em uma cadeia em crescimento pela outra. As moléculas combinam-se e se desativam pela formação de uma ligação covalente. Essas formas podem ser vistas na figura 3.1.4.

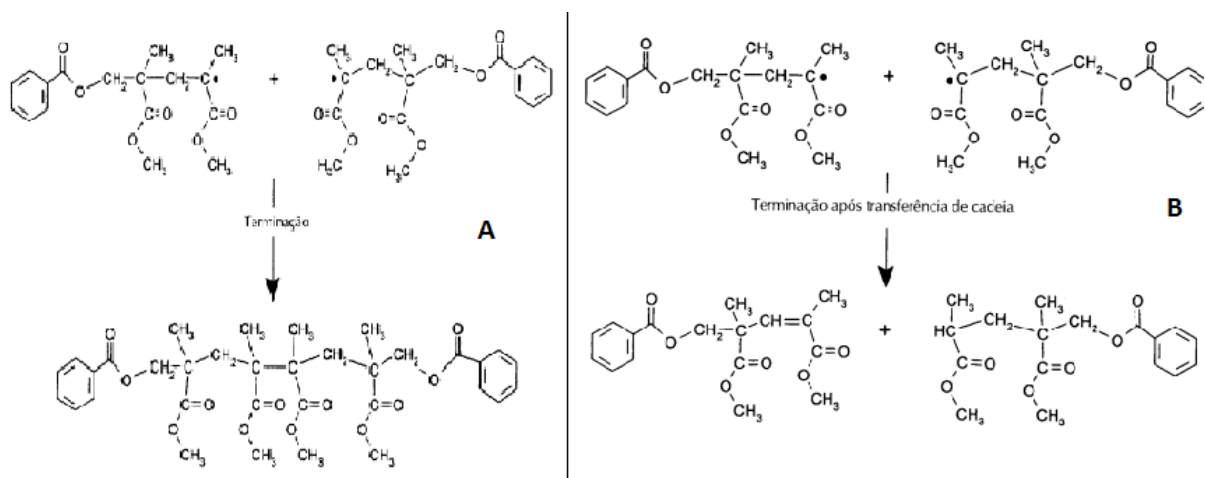


Figura 3.1.4: A terminação ocorre quando dois radicais livres interagem e forma uma ligação covalente (A) ou quando dois radicais livres se aproximam, uma nova ligação dupla pode ser formada na molécula que doa um átomo de hidrogênio para um radical livre (B).

1.3 Polimerização por condensação

A polimerização por condensação ou em estágios é a reação química que forma polímeros pela combinação de dois ou mais monômeros distintos entre si, ocorrendo a eliminação de moléculas mais simples (subprodutos). Nesse tipo de polimerização, os monômeros não apresentam necessariamente duplas ligações entre os carbonos, no entanto, é preciso apresentar dois tipos diferentes de grupos funcionais.

Uma cadeia linear de unidades mero repetidas é obtida pela **condensação** intermolecular gradual ou adição de grupos reativos na qual, **monômeros bifuncionais ou trifuncionais são ativados simultaneamente**, diferentemente da ativação de um monômero por vez no crescimento de cadeia da polimerização por adição.

Peso molecular dos polímeros

Dois tipos de médias são geralmente usadas para calcular o tamanho médio dos polímeros: a média numérica M_n , baseada no número de unidades mero repetidas na cadeia, e a média de peso M_w , baseada no peso molecular médio da cadeia. Uma forma alternativa para expressar o tamanho médio da cadeia de um polímero é através do seu **grau de polimerização**, que representa o número médio de unidades mero em uma cadeia.

A proporção M_w/M_n (chamada de polidispersividade) é uma medida da variação e da distribuição do tamanho da cadeia. Polímeros com valores iguais de M_w , mas com valores diferentes de polidispersividade, mostrarão propriedades um tanto diferentes. Por exemplo, polímeros com polidispersividade alta começarão a se fundir em baixas temperaturas e apresentam uma ampla faixa de temperatura de fusão.

Classificação dos polímeros

Pode-se classificar os polímeros de várias formas:

Quanto à origem:

- Natural: obtidos da natureza (DNA, RNA e Celulose).

- Sintéticos: produzidos em laboratório (plásticos, resina acrílica, náilon, poliéster, polietileno, policarbonato).

Quanto à estrutura química:

- Homopolímero: constituído por apenas um tipo de unidade estrutural repetida (polietileno, poliestireno).

Copolímero: formado por 2 ou mais tipos de unidades estruturais (resina acrílica). Existem três tipos diferentes de copolímeros:

- Copolímero aleatório - Não existe ordem seqüencial entre duas ou mais unidades ao longo da cadeia de polímero.

... ABBABABAAABAAAABABBBBABAAAABABABB...

- Copolímero em bloco - Unidades de monômeros idênticas ocorrem em uma seqüência relativamente longa ao longo do polímero principal.

... AAAAABBBBBBBBAAAABBBBBBBBAAABBBAAAA...

- Copolímeros ramificados ou enxertados - Seqüências em que conjuntos de um tipo de unidade são ligadas como enxerto à espinha dorsal de um segundo tipo de unidade mero.

... AAAAAAAAAAAAAA...
 I I
 B B
 B B
 B B

Quanto à forma da cadeia:

- Lineares: não possui ramificações. Em geral apresentam uma possibilidade maior de deslizamento entre as moléculas, ou seja, sofrem deformações plásticas com aplicação de cargas de menor magnitude.
- Ramificadas: apresenta ramificação, com pequenas cadeias laterais.
- Reticuladas: as cadeias de polímeros encontram-se unidas umas às outras por ligações químicas cruzadas. Essas ligações impedem o deslizamento entre cadeias, fazendo com que seja necessário a aplicação de cargas de maior magnitude para que ocorram deformações plásticas.

Quanto à estabilidade térmica:

- Termoplástico: amolecem ao serem aquecidos e se tornam rígidos ao esfriar. (polietileno, resina acrílica).

- Termorrígidos/termofixos: ao serem aquecidos se tornam infusíveis e insolúveis (resina de cabos de painéis, bolachas, elastômeros); Apresentam ligações cruzadas que impedem o deslizamento entre cadeias quando aquecidos evitando o aparecimento de deformações plásticas com o fornecimento de calor.

Quanto à organização da cadeia microestrutural:

- Cristalino: os átomos assumem posições definidas espacialmente e se repetem em longo alcance. Praticamente não estão presentes na odontologia.
- Amorfos: os átomos não assumem posições definidas no espaço e não apresentam ordem de longo alcance. Esta é a microestrutura característica dos polímeros

1 Propriedades físicas dos polímeros

Deformação e Recuperação

As forças aplicadas produzem tensões nos polímeros que podem causar deformação elástica, plástica ou a combinação das duas deformações. A deformação plástica é irreversível e resulta em uma nova forma permanente.

A deformação elástica é reversível, e a forma será completamente recuperada quando a tensão for eliminada.

A deformação viscoelástica resulta na combinação da deformação plástica e elástica, mas a recuperação apenas da deformação elástica ocorre quando a tensão é diminuída. A recuperação, no entanto, não é instantânea, uma vez que a tensão é eliminada no decorrer do tempo. A quantidade da forma que não é recuperada no momento que a tensão é eliminada pode ser considerada deformação plástica.

Tipo e função dos plastificantes

Os plastificantes são frequentemente adicionados à resina para reduzir sua temperatura de amolecimento ou de fusão. É possível plastificar uma resina, que é normalmente dura e rígida à temperatura ambiente, para uma condição em que se torne flexível e mole pela inclusão de um plastificante na resina. Por exemplo, o cano de PVC é duro e tenaz e contém muito pouco plastificante; contudo, a mangueira de PVC é mole e elástica e contém um nível muito alto de plastificante.

O plastificante reduz parcialmente as ligações secundárias ou forças intermoleculares que normalmente impedem que as moléculas de resina deslizem umas sobre as

outras quando o material é submetido à carga. Em alguns casos, o agente plastificante penetra entre as moléculas e aumentando o espaço intermolecular. Este tipo de plastificante é referido como um **plastificante externo** porque ele **não é parte da estrutura do polímero**. Este tipo de plastificante é pouco utilizado nas resinas odontológicas.

A plastificação de uma resina também pode ser conseguida pela **copolimerização** com um co-monômero adequado. Nesse caso, o agente plastificante se torna parte do polímero e, assim, age como um **plastificante interno**. Por exemplo, quando um metacrilato de butila é adicionado a um metacrilato de metila antes da polimerização, a resina polimerizada é plastificada internamente pelos segmentos do metacrilato de butila. A função das moléculas do metacrilato de butila é aumentar o espaço intermolecular por meio dos grupos pendentes. Os plastificantes geralmente reduzem a resistência, a dureza e o ponto de amolecimento da resina.

Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas de um polímero são influenciadas por mudanças na temperatura e no ambiente, bem como pela estrutura, composição e peso molecular do polímero.

Os **polímeros termoplásticos** são feitos de uma cadeia linear e/ou ramificada. Eles amolecem quando são aquecidos acima da temperatura de transição vítrea (T_g), na qual o movimento molecular começa a afastar as cadeias. A resina pode, então, ser moldada e modelada, e, ao ser resfriada, endurecerá nesta forma. Esse ciclo pode ser executado repetidamente. As resinas termoplásticas são fusíveis (isto é, se fundem) e são geralmente solúveis em solventes orgânicos.

Os **polímeros termorrígidos/termofixo** sofrem uma mudança química e tornam-se permanentemente endurecidos quando aquecidos acima da temperatura em que começam a polimerizar e não amolecem novamente no reaquecimento à mesma temperatura. Eles normalmente possuem ligações cruzadas neste estado, e, portanto, são insolúveis e infundíveis, decompondo-se em vez disso. Os plásticos termorrígidos geralmente apresentam estabilidade dimensional e resistência à abrasão superior quando comparados com os polímeros termoplásticos, que apresentam melhores propriedades de impacto e flexão.

Referências

- 1- Askeland DR, Phulé PP. The science and engineering of materials. 2003.
- 2- Callister W. Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Grupo Gen-LTC; 2000.
- 3- Anusavice KJ. Phillips. Materiais dentários. Elsevier; 2005
- 4- Machado F, Lima EL, Pinto JC. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007.
- 5- <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Pol%C3%ADmeros.pdf>
- 6- <https://www.emaze.com/@ACTZTORZ/Presentation-Name>