



**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

## Estrutura e Propriedades dos Polímeros

PMT 3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia

## Roteiro da Aula

- Versatillidade química das moléculas orgânicas poliméricas
- Estrutura dos polímeros
  - Estrutura da cadeia
  - Cristalinidade
- Propriedades térmicas
- Processamento de polímeros

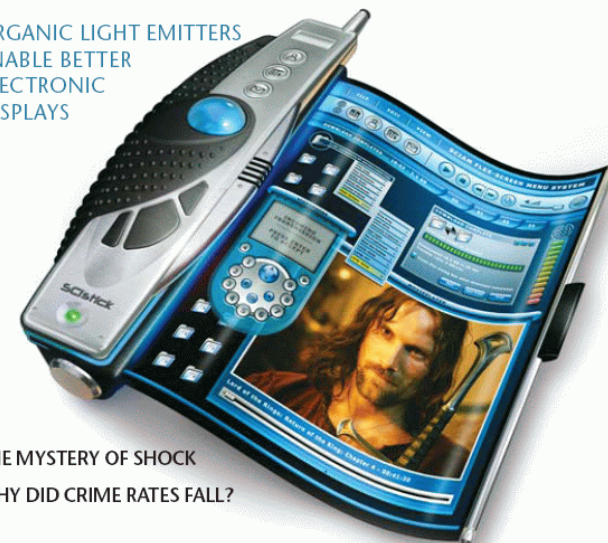
### EMBALAGENS



### LEDs POLIMÉRICOS FLEXÍVEIS

## THE FUTURE LOOKS FLEXIBLE

ORGANIC LIGHT EMITTERS  
ENABLE BETTER  
ELECTRONIC  
DISPLAYS

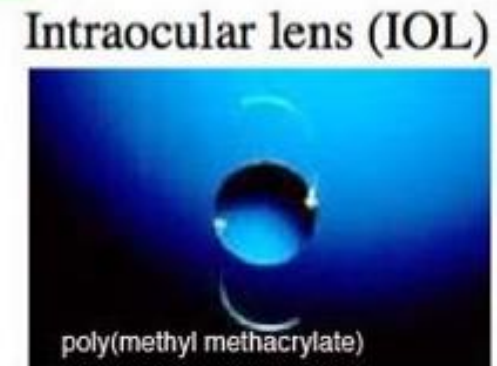
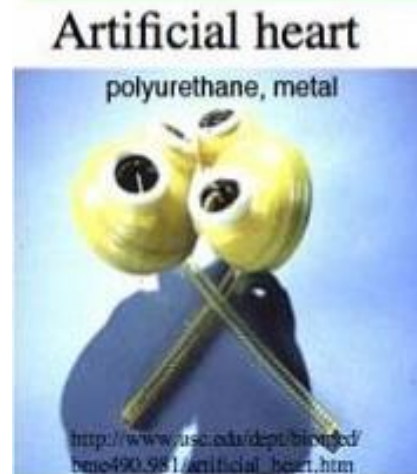
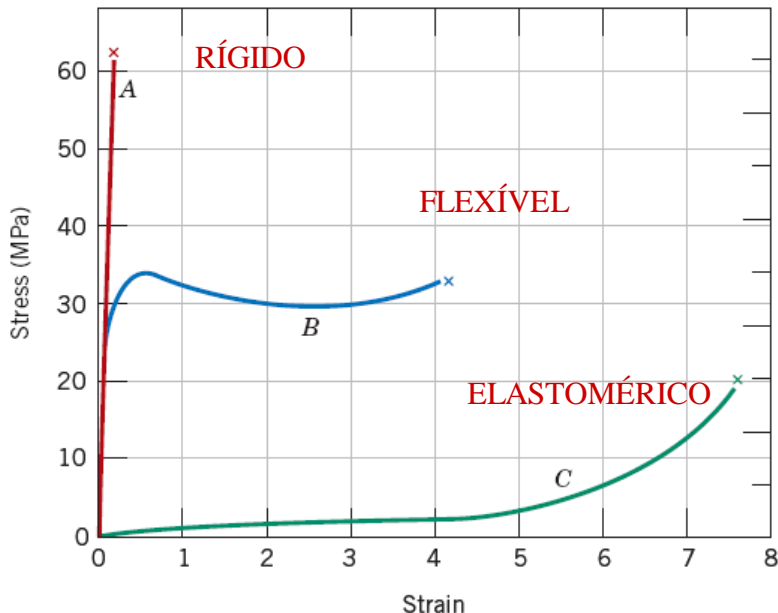


THE MYSTERY OF SHOCK  
WHY DID CRIME RATES FALL?

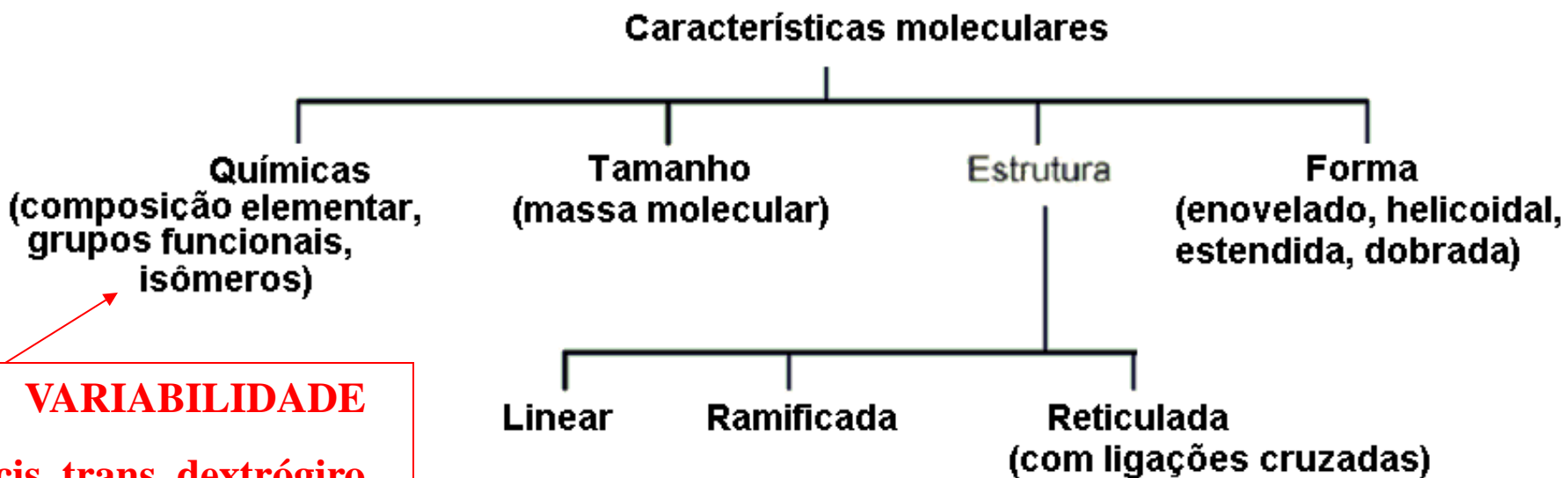
COPYRIGHT 2004 SCIENTIFIC AMERICAN, INC.

# VARIABILIDADE DE PROPRIEDADES

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



# CARACTERÍSTICAS DAS MOLÉCULAS POLIMÉRICAS



## VARIABILIDADE

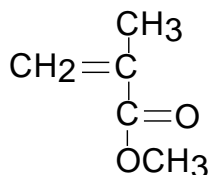
cis, trans, dextrógiro,  
levógiro, grupos  
aldeído, cetona, éster,  
éter, aromático, etc.

# Monômeros e polímeros mais comuns

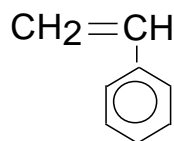
5

## MONÔMERO

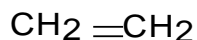
### Fórmula molecular



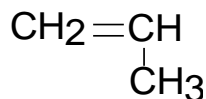
Metacrilato de metila  
(2-metil-propenoato de metila)



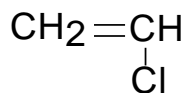
Estireno  
(vinilbenzeno)



Etileno  
(eteno)



Propileno  
(propeno)



Cloreto de vinila  
(cloroeteno)

## POLÍMERO

Sigla

Poli(metacrilato de metila)      PMMA

Poliestireno      PS

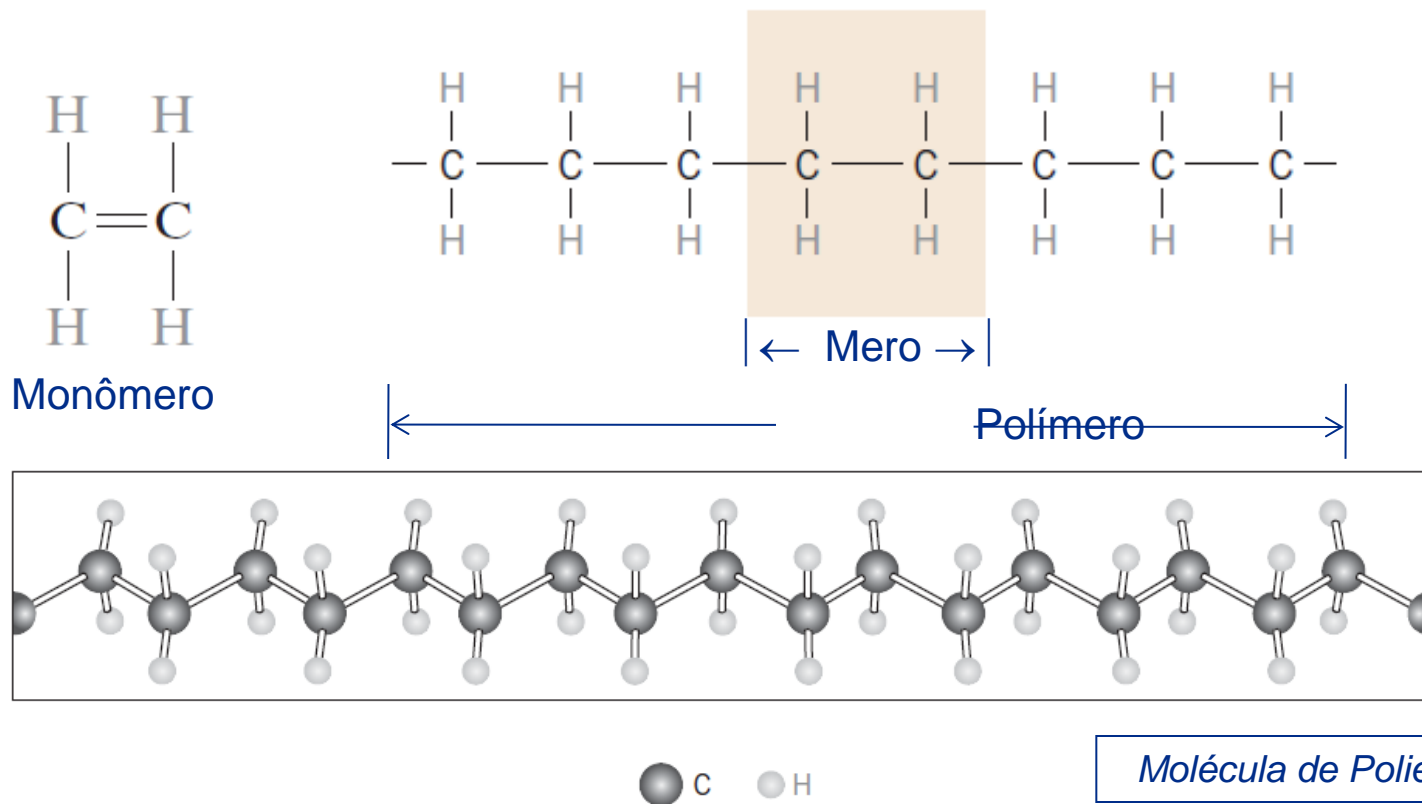
Polietileno      PE

Polipropileno      PP

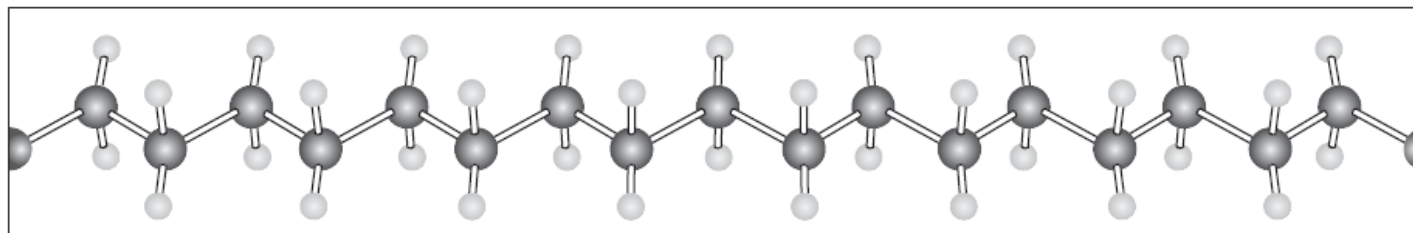
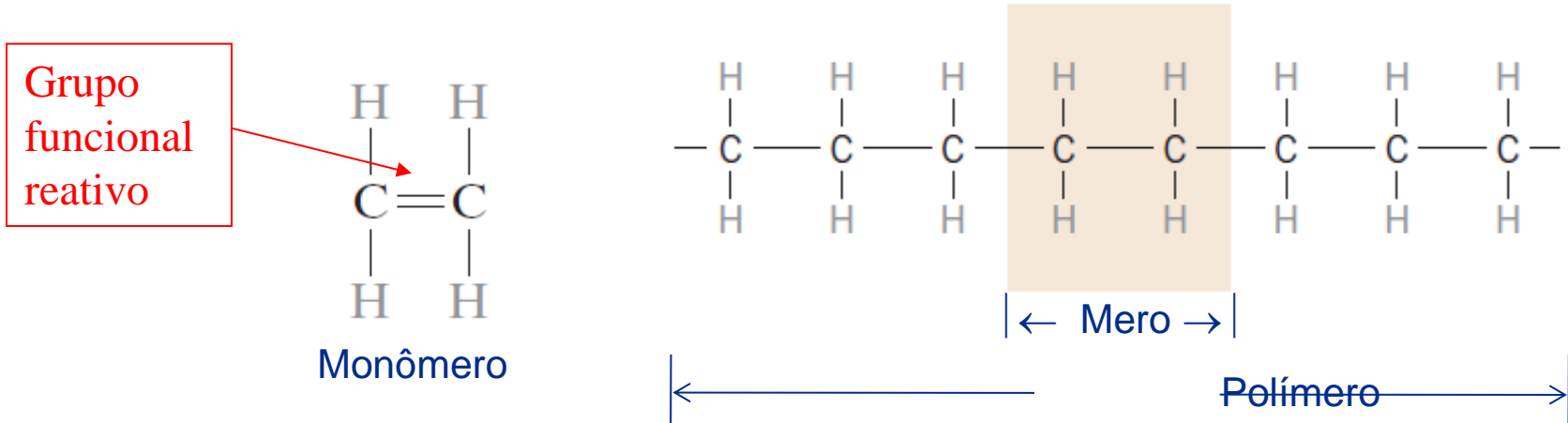
Poli(cloreto de vinila)      PVC

# Definições : Monômero, Polímero e Mero

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



- **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.**



Molécula de Polietileno

# POLIMERIZAÇÃO

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:

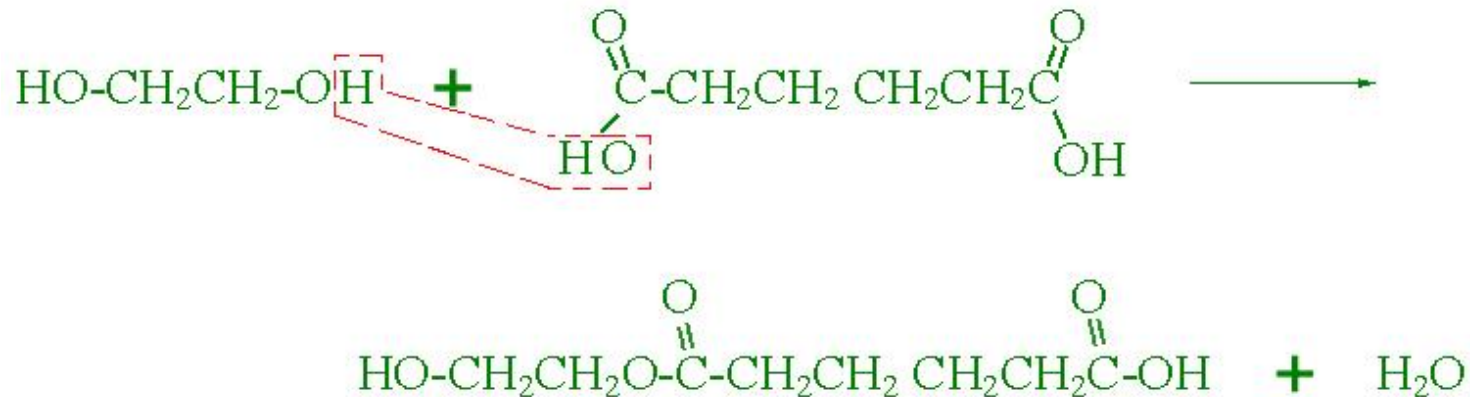




# Polimerização

**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.

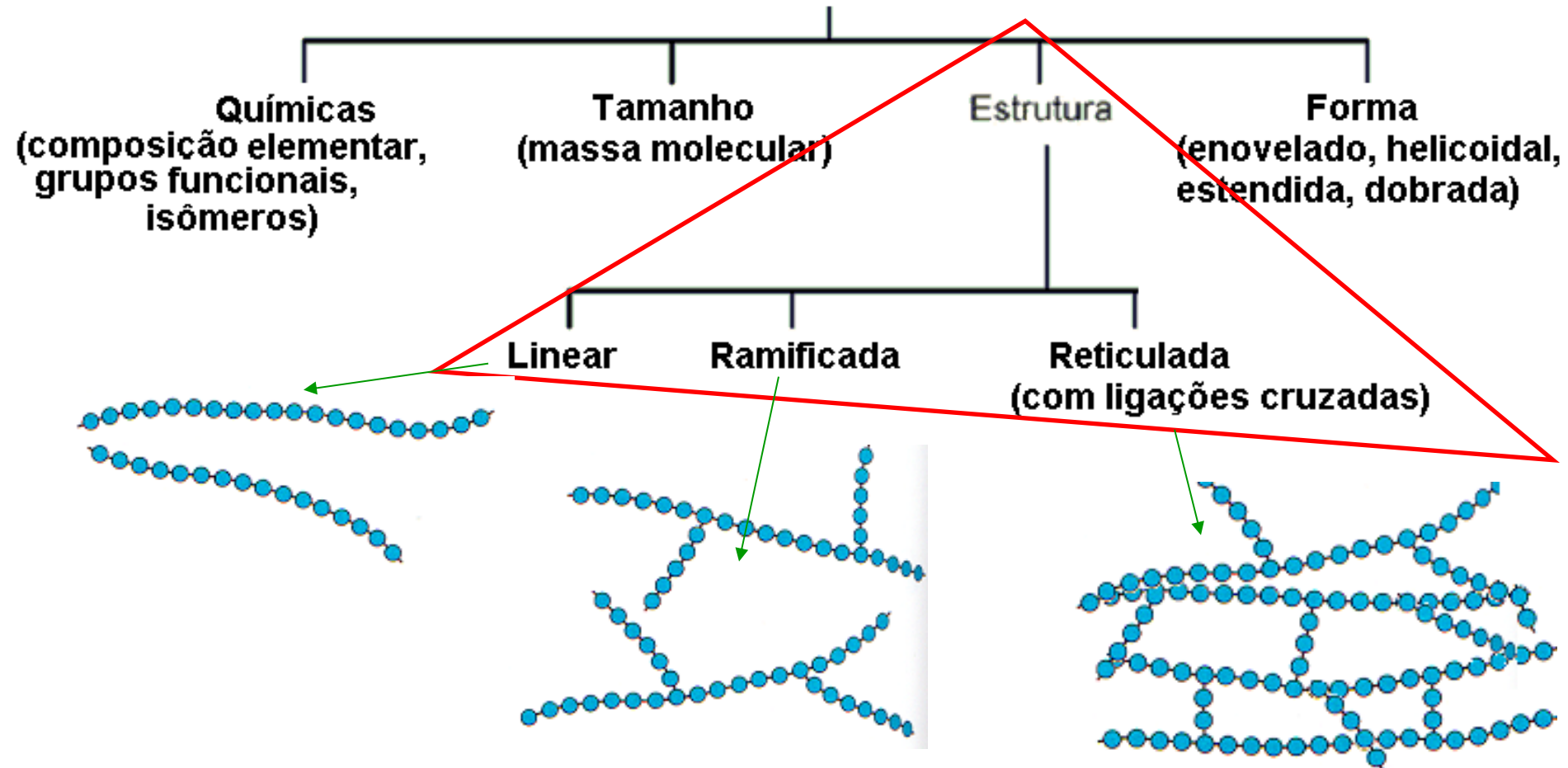
Exemplo: formação do poliéster (reação entre hidroxila e carboxila)



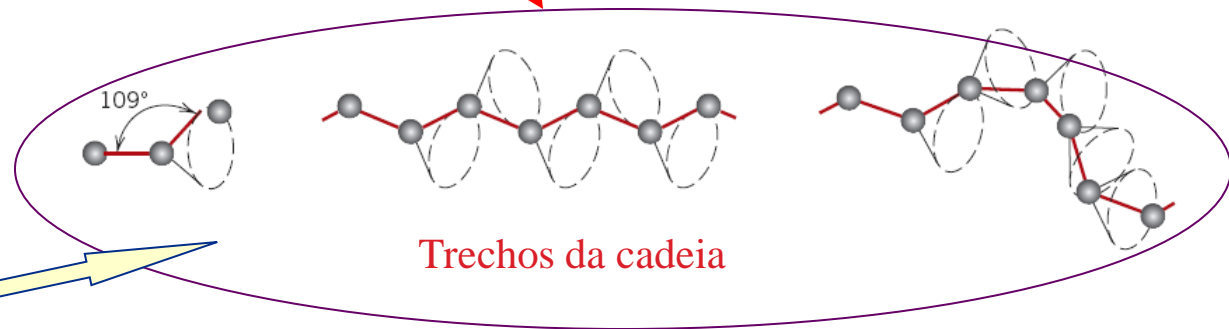
*Representação de um passo do processo de polimerização por condensação para poliéster (este passo se repete sucessivamente, produzindo-se uma longa molécula linear)*

# CARACTERÍSTICAS MOLECULARES DOS POLÍMEROS

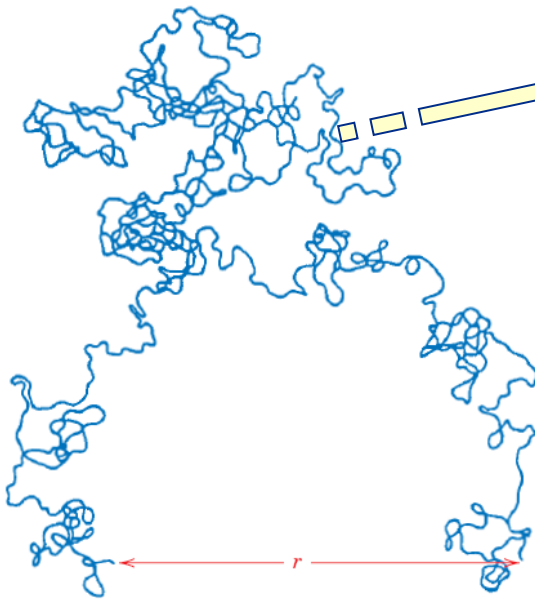
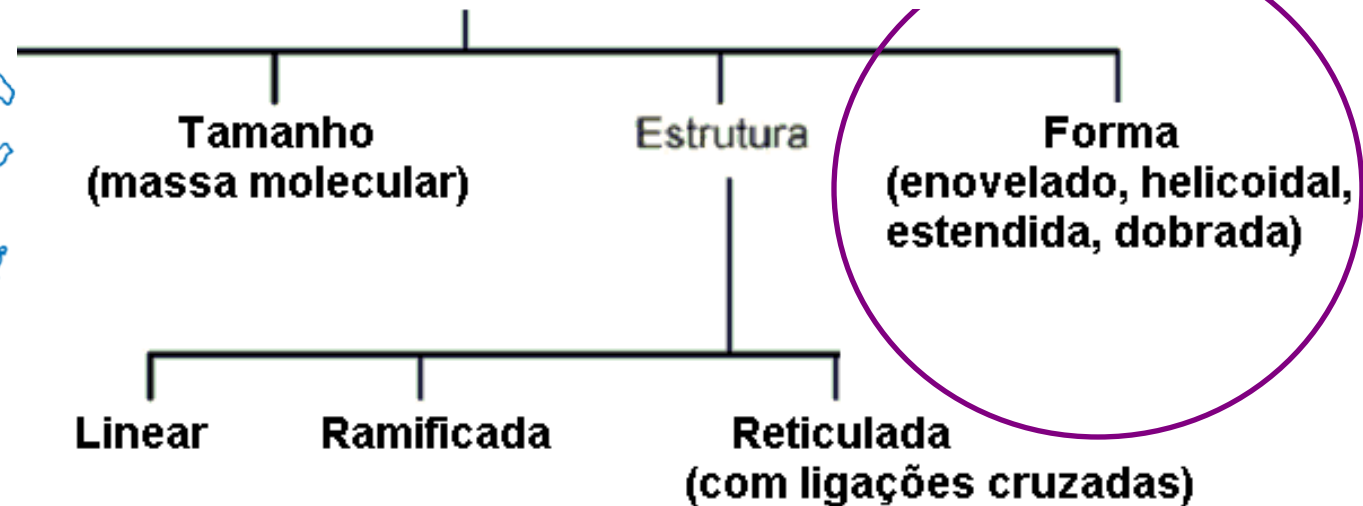
## Características moleculares



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

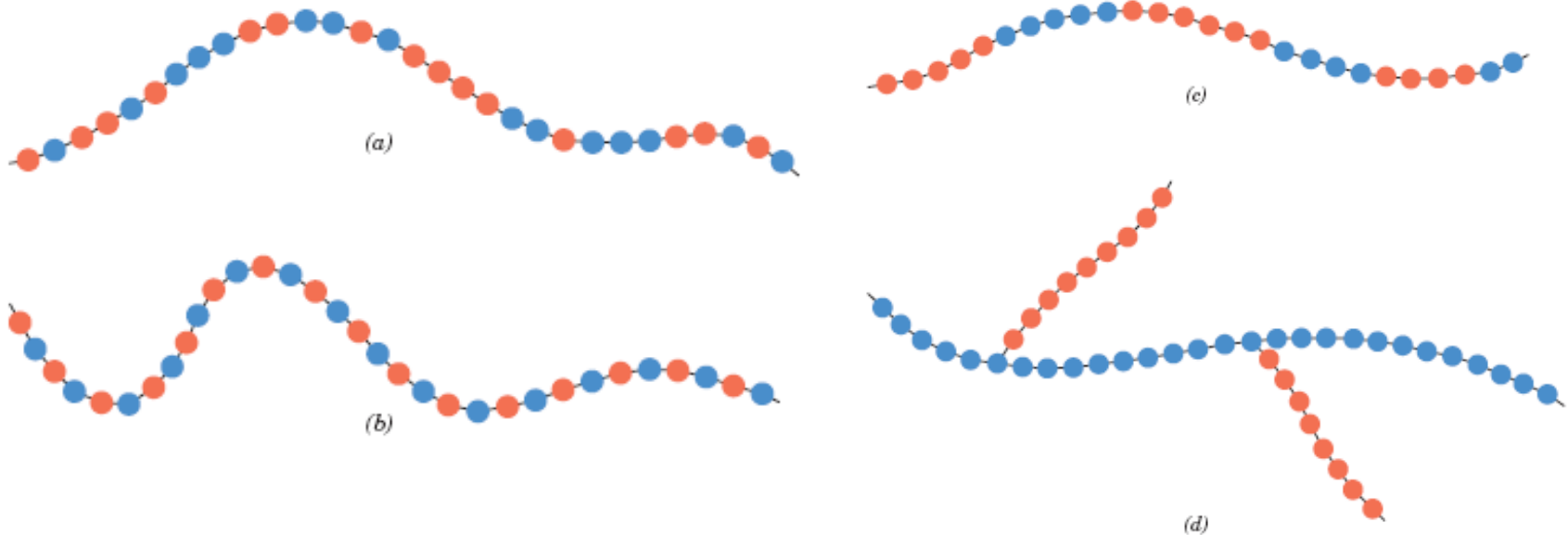


## CARACTERÍSTICAS MOLECULARES



# Copolímeros

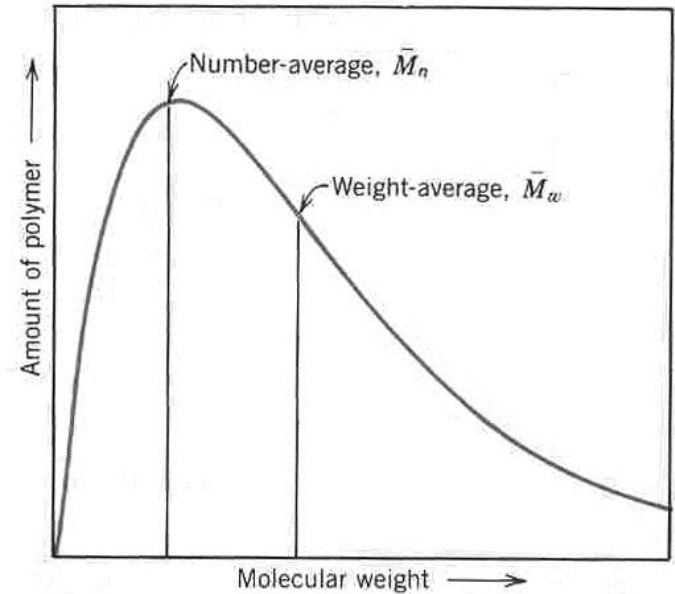
- **HOMOPOLÍMERO**: polímero contendo um único tipo de mero.
- **COPOLÍMERO** : polímero contendo duas ou mais espécies de meros.



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

# TAMANHO DA CADEIA - MASSA MOLAR

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



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

onde:  $x_i$ , *fração numérica do total de moléculas que possuem massa  $M_i$  (massa molar da cadeia i)*

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

onde:  $w_i$ , *fração em massa do total de moléculas que possuem massa  $M_i$  (massa molar da cadeia i)*

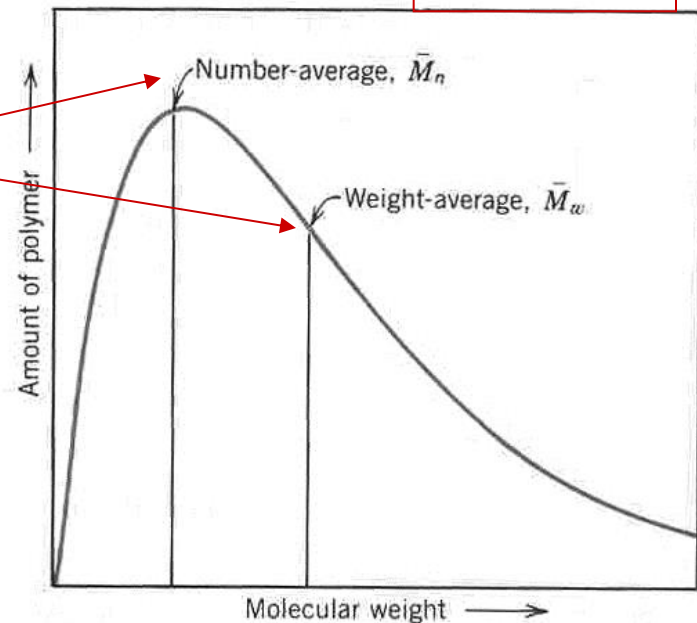
Veja Problema-Exemplo 14.1 - pág. 363 do Callister 7ed.2008.

# Polidispersão e Grau de Polimerização

- **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.

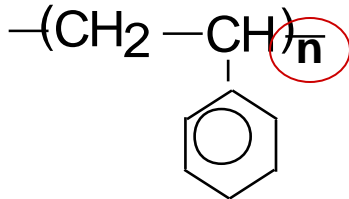
$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Polidispersão molecular **PD**

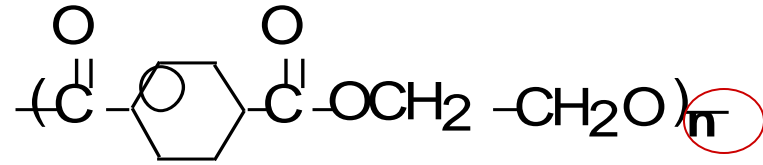


# Polidispersão e Grau de Polimerização

- 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

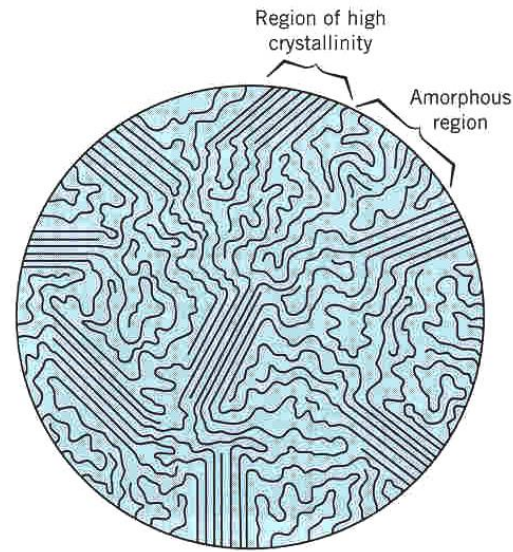
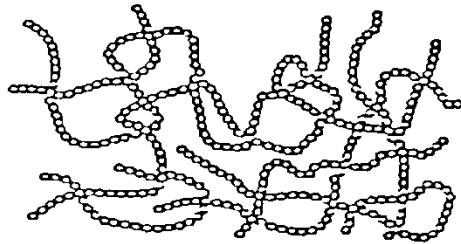
$\overline{M}_w$  = massa molar média ponderada

$\overline{m}$  = massa molar do mero



# CRISTALINIDADE

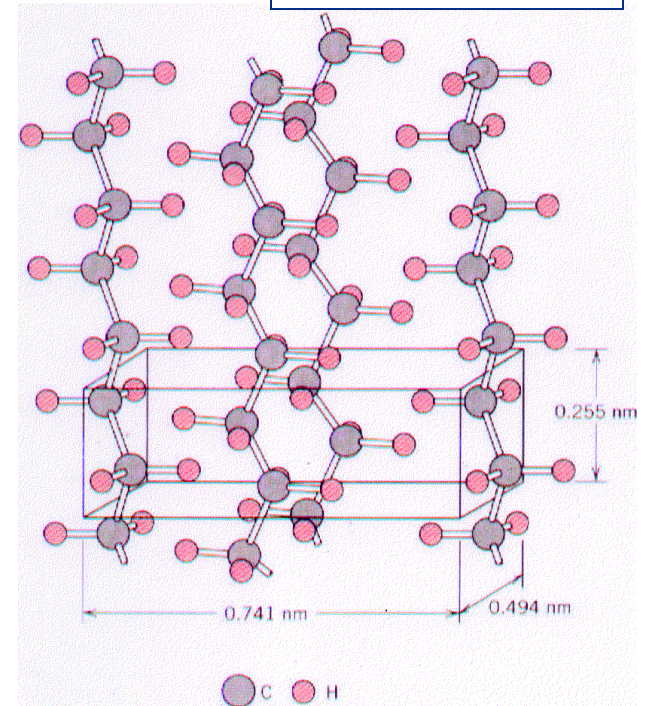
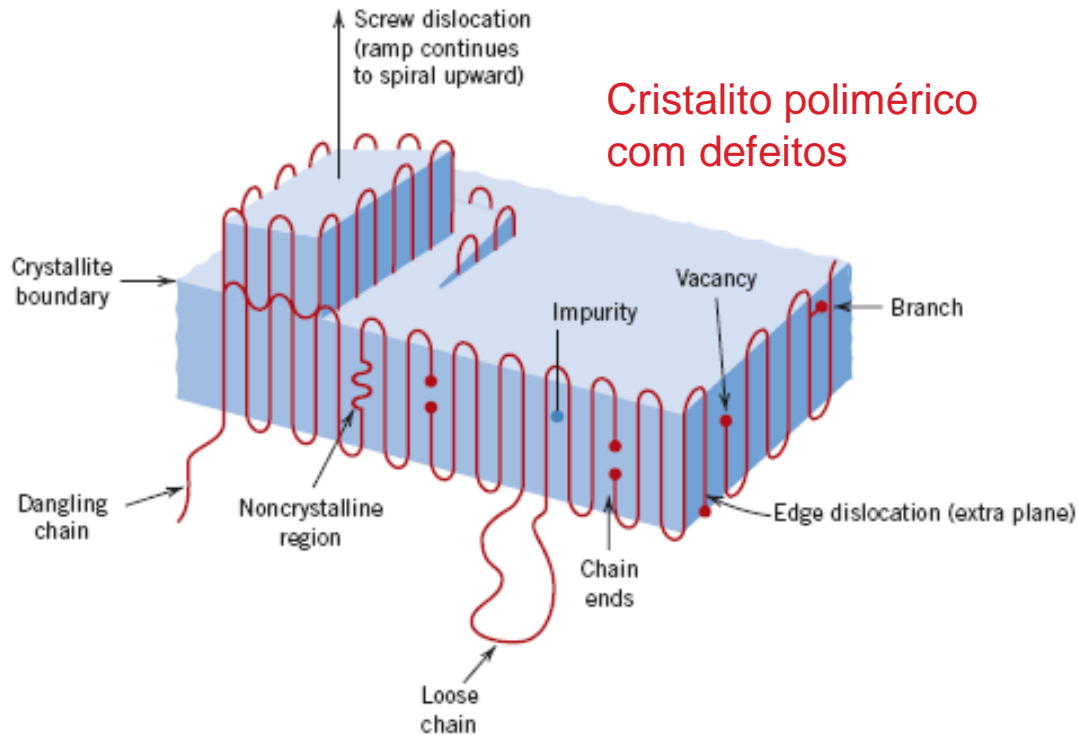
100% Amorfo



*Representação de polímero semi-cristalino apresentando regiões cristalinas e amorfas.*

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

**Cristalito polimérico com defeitos**

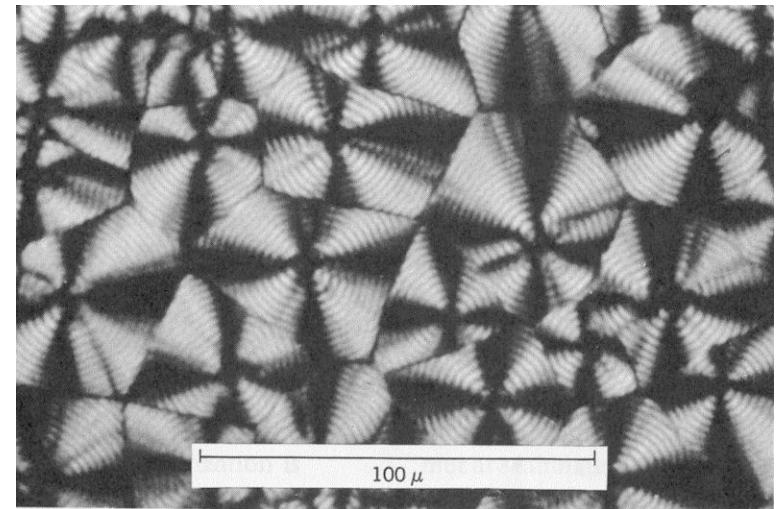
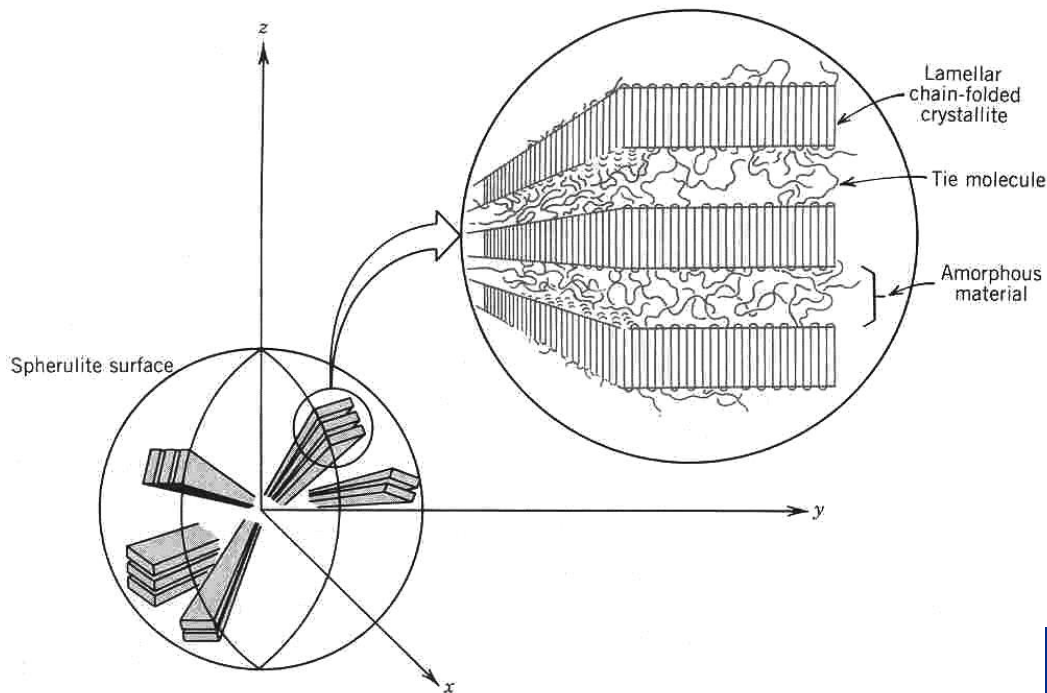




# Grau de cristalinidade (% em peso)

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

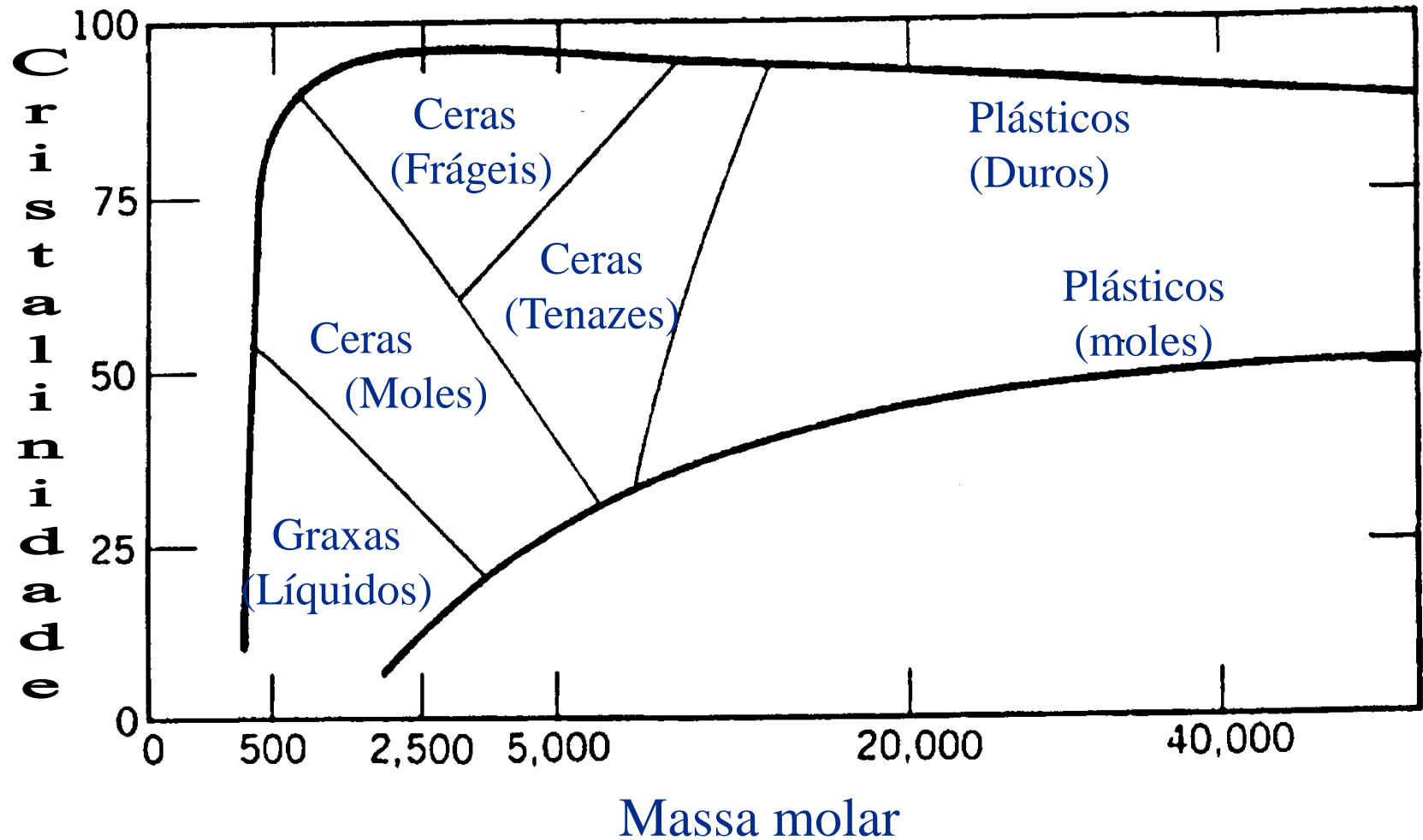
onde:  $\rho_s$ , densidade do polímero;  $\rho_a$ , densidade da parte amorfa;  
 $\rho_c$ , densidade da parte cristalina



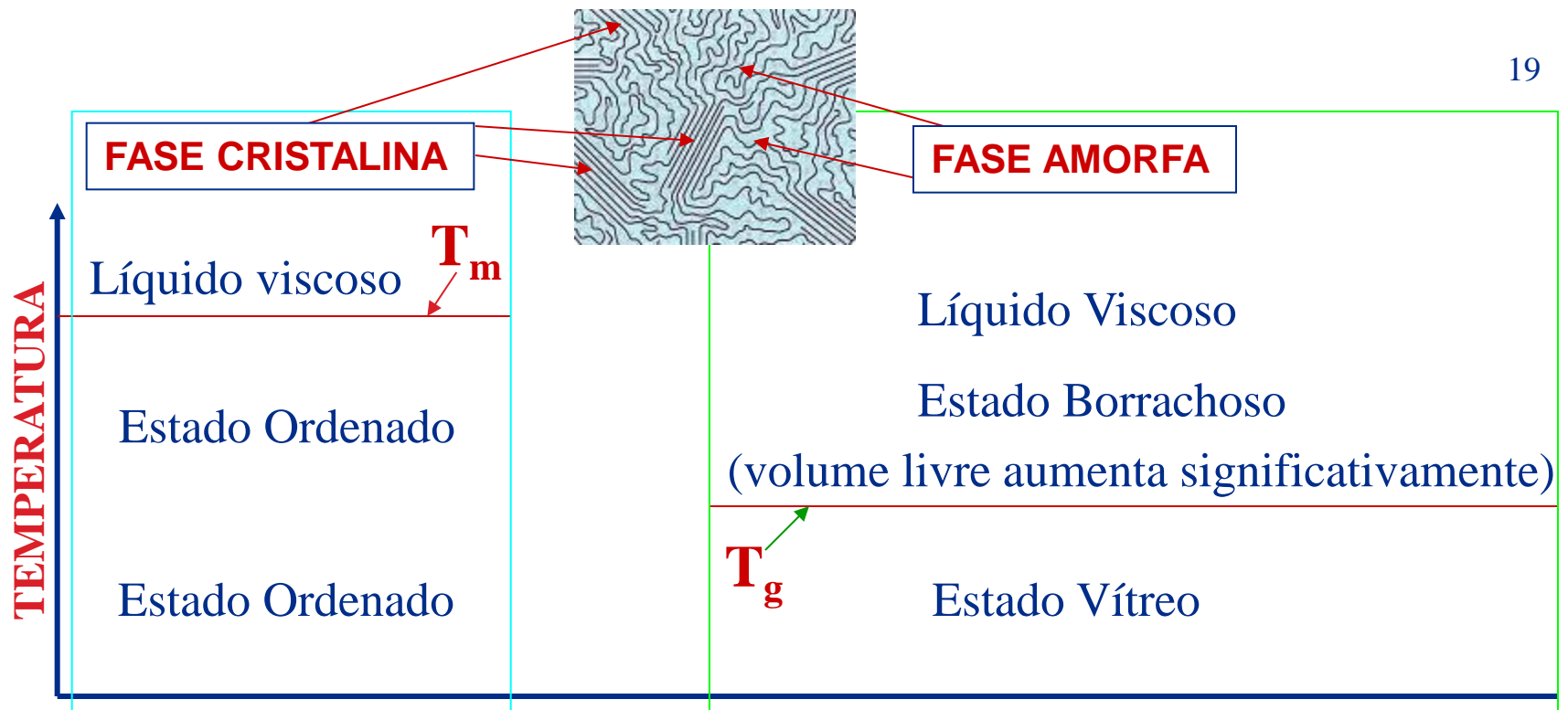
Representação de uma estrutura esferulítica

Microfotografia 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*

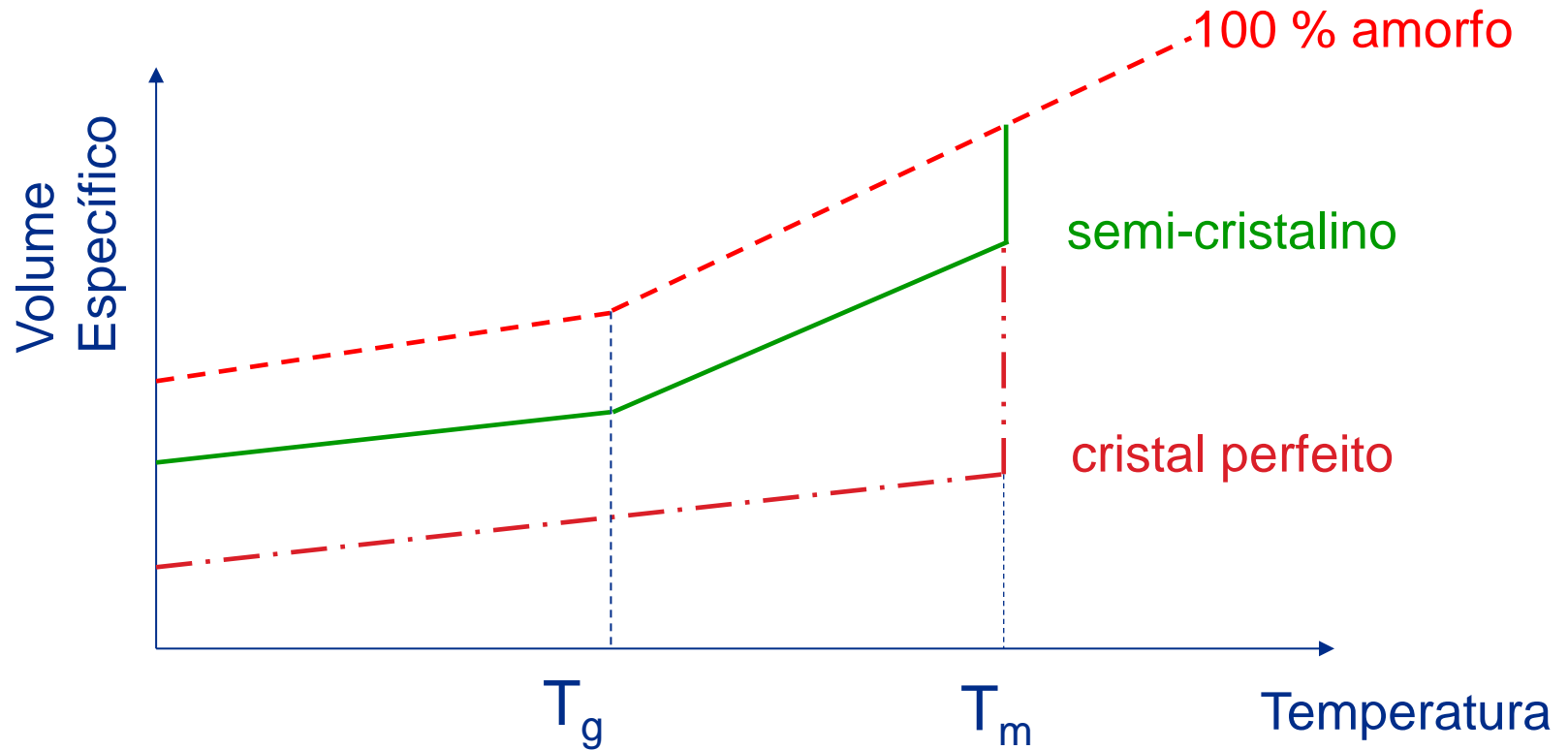
A temperatura de transição vítrea  $T_g$  depende da flexibilidade das cadeias e da possibilidade dos **segmentos sofrerem rotação**.

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 termoplásticos e termofixos.

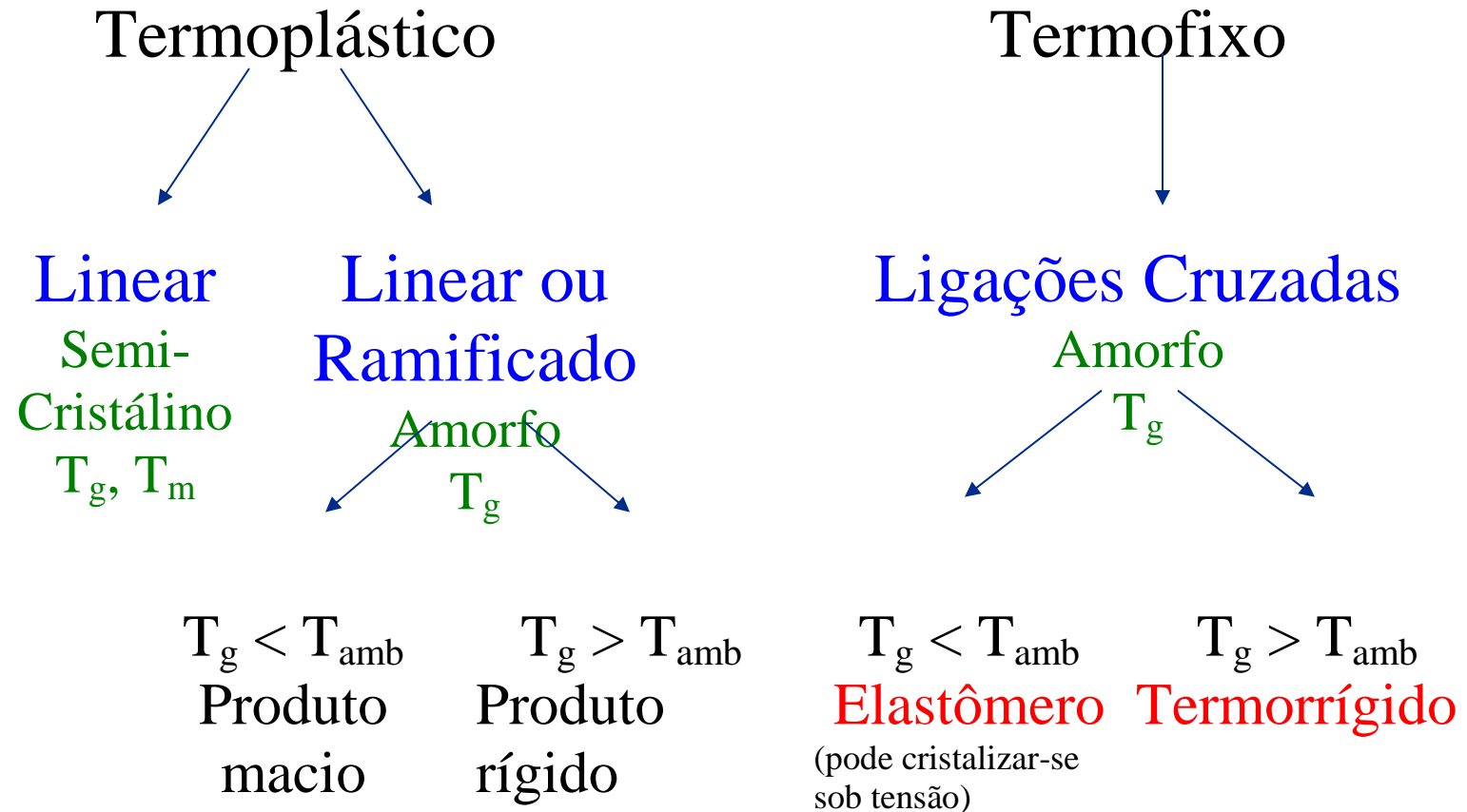
## TERMOPLÁSTICOS

- Podem ser conformados mecanicamente repetidas vezes, desde que reaquecidos (são facilmente *recicláveis*).
- Parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos.
- Lineares ou ramificados.

## 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



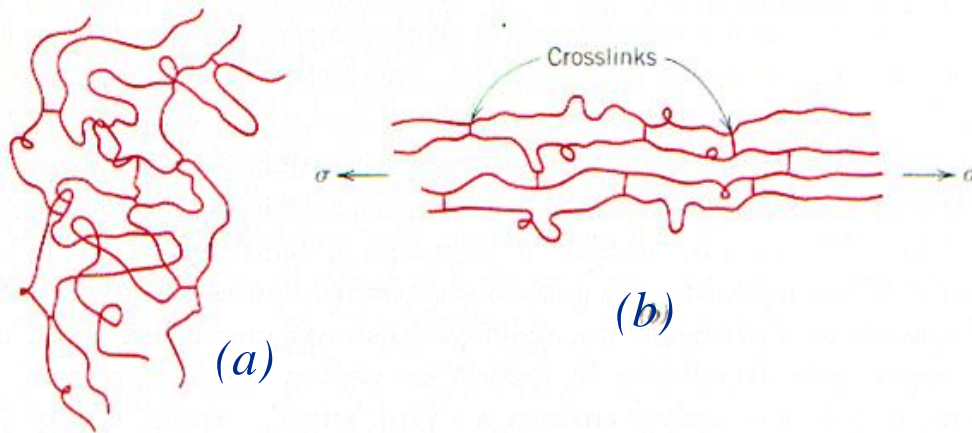


# Exemplos de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ )

| 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 |

# Elastômeros

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



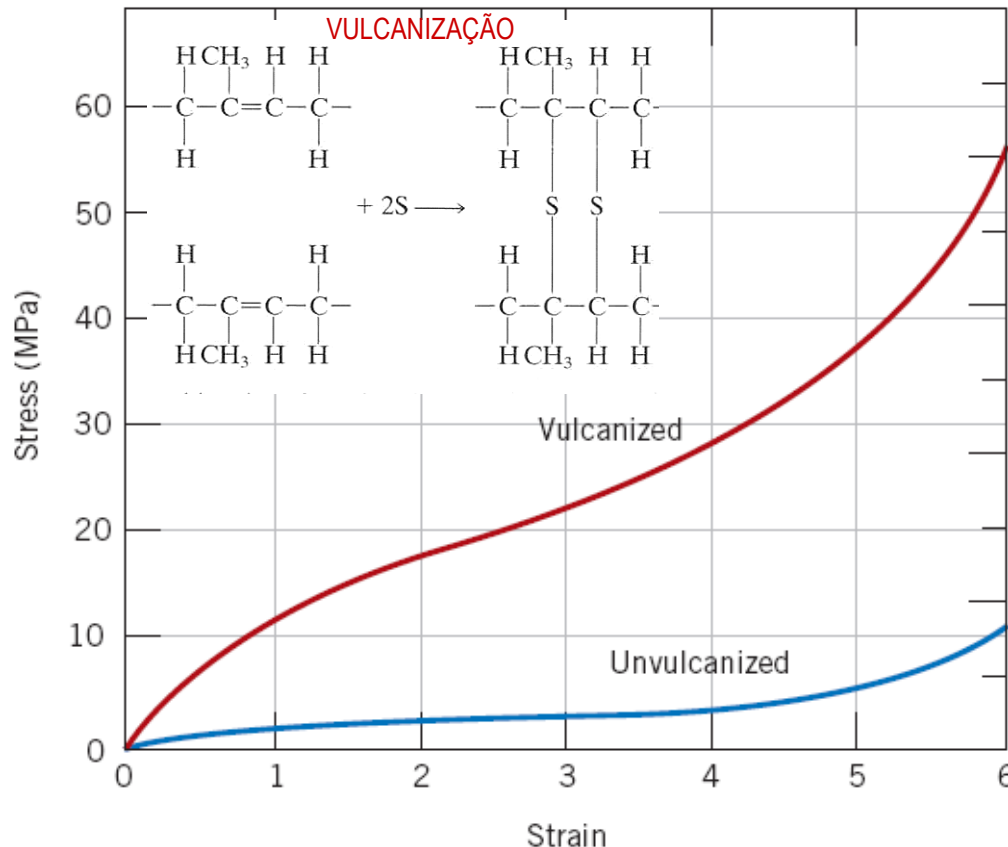
*Cadeia de moléculas de um elastômero:*

*(a) no estado não-deformado (livre de tensões)*  
*(b) deformado elasticamente em resposta a uma tensão  $\sigma$*

- 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.

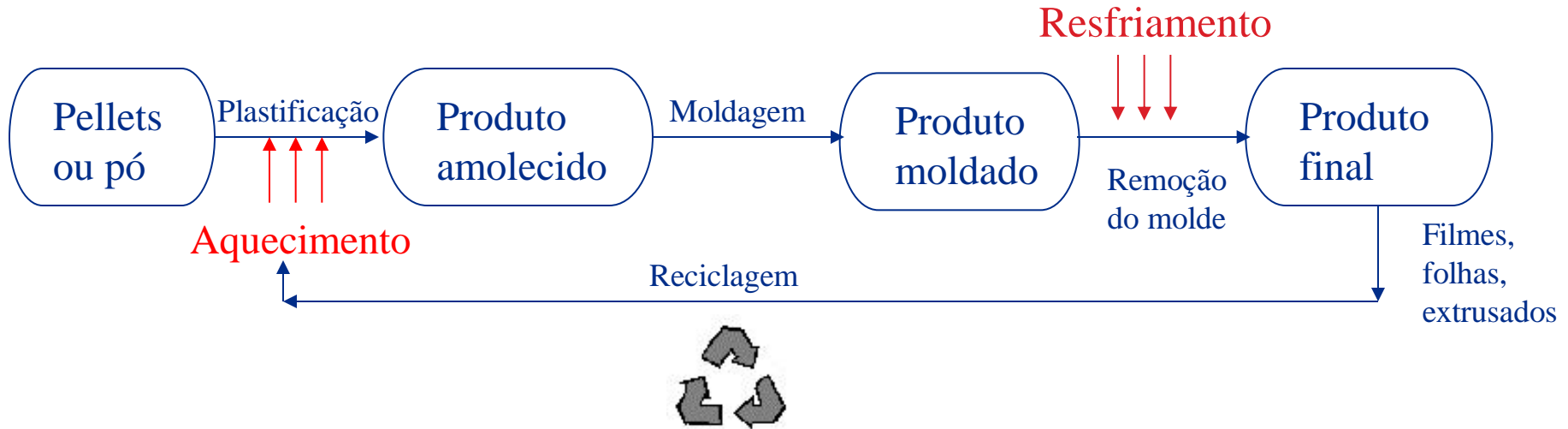
- Os materiais poliméricos normalmente são processados em **temperaturas elevadas (acima de 100°C)** e geralmente com a aplicação de **pressão**.
- Os termoplásticos amorfos são processados acima da **temperatura de transição vítrea** e os semicristalinos acima da **temperatura de fusão**. Em ambos os 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:

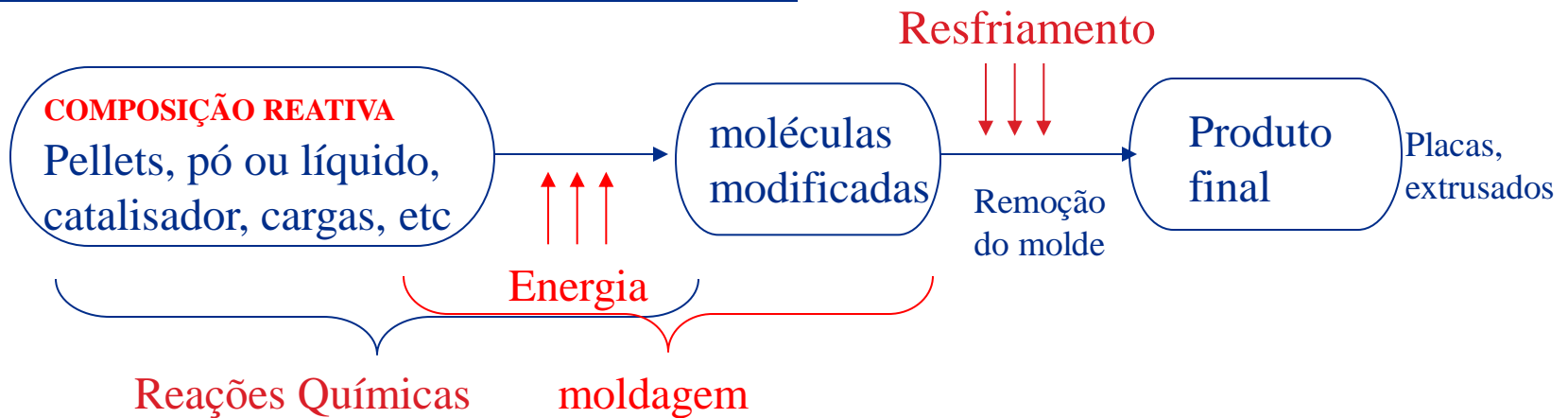
- (1) Preparação de **composição reativa** contendo **polímero de baixa  $M_w$**  (líquido) (algumas vezes chamado pré-polímero).
- (2) **Processamento e cura (reticulação, vulcanização)** do “pré-polímero” para obter uma peça dura e rígida, geralmente em um molde que tem a forma da peça acabada.

- 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**





# TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO

- **Processos Contínuos**
  - Extrusão de filmes, extrusão de fibras
- **Preenchimento de molde**
  - Moldagem por injeção, moldagem por compressão
- **Moldagem de pré-forma**
  - Sopro, conformação térmica
- **Moldagem gradual**
  - Revestimento, moldagem por rotação

Veja Seções 15.22 a 15.24  
do Callister 7ed. 2008

- Os **polímeros** são na sua grande **maioria** compostos **orgânicos**, cujas propriedades são bastante variáveis em função das possibilidades de **estruturas químicas** presentes e da **disposição dos grupamentos** dentro das cadeias poliméricas.
- A **massa molar** e a **porcentagem de cristalinidade** (quando polímero semicristalino) influem fortemente nas **propriedades dos polímeros**.
- Os polímeros são **semicristalinos** ou **completamente amorfos** e apresentam transições térmicas, no aquecimento observa-se a fusão da **fase cristalina**  $T_m$  ou  $T_f$  e a transição vítrea  $T_g$  (sólido vítreo para sólido borrachoso) da **fase amorfa**.
- As temperaturas de transição  $T_g$  e  $T_m$  do polímero indicam o seu **aspecto físico a temperatura ambiente**.
- Polímeros com cadeias independentes (termoplásticos) ao reagirem entre si formam ligações cruzadas (vulcanização, cura, reticulação) e tornam-se polímeros termofixos, os quais são mais rígidos e mais estáveis ao aquecimento.

- Capítulos do Callister (7 ed., 2008) tratados nesta aula
  - Capítulo 14: completo.
  - Capítulo 15: seções 15.8 a 15.24.
  
- Textos complementares indicados
  - Callister, 5 ed. :Capítulo 15 : completo e Capítulo 16: seções 16.4 a 16.6; 16.11 a 16.18
  - Shackelford, Ciência dos materiais, 6ª ed., 2008, Capítulo 13: completo