



PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

Prof. Eder Felipetto

AULA 01 – Polímeros

- Definição de Polímeros
- Tipos de Polímeros
- Aplicações dos Polímeros
- Definições gerais para Polímeros
- Peso Molecular
- Arquitetura Molecular
- Estado de Conformação
- Conformação das Cadeias

1.1. Definição de Polímeros

A palavra polímero vem do grego **poli (muitas) + mero (partes)**, e é exatamente isto, a repetição de muitas unidades (poli) de um tipo de composto químico (mero). E polimerização é o nome dado ao processo no qual as várias unidades de repetição (monômeros) reagem para gerar uma cadeia de polímero.

1.2. Tipos de Polímeros

Existe no mercado uma grande quantidade de tipos de polímeros, derivados de diferentes compostos químicos. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc.

Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os **polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliesters e poliuretanos**; que devido a sua grande produção e utilização são chamados de polímeros commodities. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros tem tido uso crescente. Vários outros polímeros são fabricados em menor escala por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu custo ainda ser alto e por isso são chamados de plásticos de engenharia. A Figura 1.1. mostra os principais tipos de polímeros e os compostos utilizados em sua fabricação.

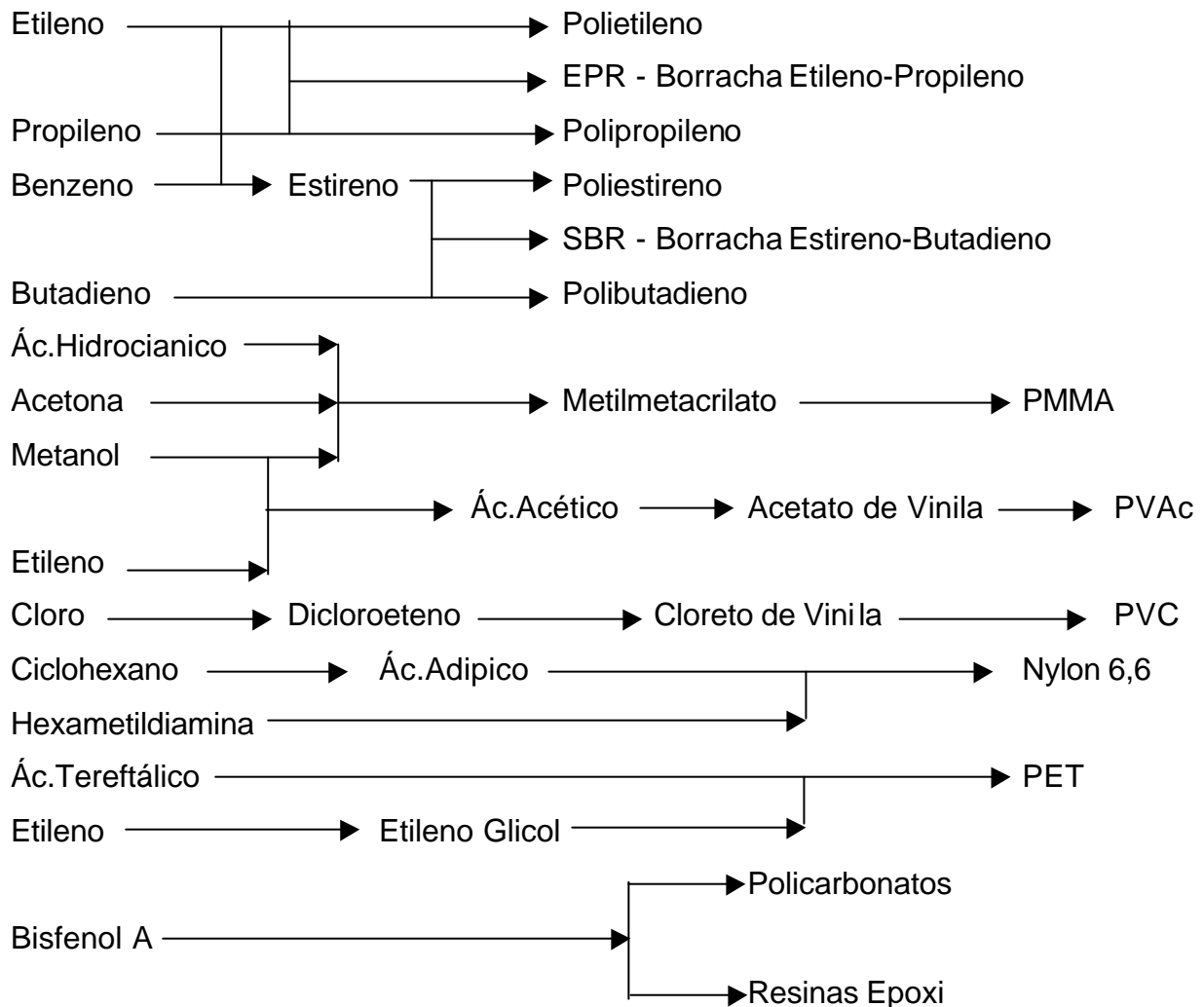


Figura 1.1. Rotas de produção de vários polímeros.

Uma nova classe de polímeros biológicos (biopolímeros) tem sido o foco de atenção de muitas pesquisas devido a suas aplicações no campo da medicina.

1.3. Aplicações dos Polímeros

As aplicações dos polímeros são as mais diversas, fazendo parte de nosso cotidiano. A Tabela 1.1. mostra vários tipos de polímeros e suas principais aplicações.



Tabela 1.1. Polímeros e suas aplicações:

Polímero	Aplicações
ABS	partes automotivas
Kevlar	roupas anti-chamas
Nylon	fibras, roupas, carpetes
PHEMA	rins artificiais
Poliacetato de vinila	revestimentos
Poli (ácido glicólico)	uso medicinal na reconstituição de ossos e cartilagens
Poliacrilamida	lentes de contato
Policarbonato	lentes oftálmicas
Policloropreno	adesivos, freios, gaxetas
Polidimetil	siloxano detetores contra explosivos
Poliéster	embalagens, filmes, roupas
Poliestireno	embalagens, utensílios domésticos, isolantes térmicos
Poliétileno	embalagens, filmes, utensílios e peças diversas
Poliétileno tereftalato	embalagens
Polimetil metacrilato	tintas, balcões, vitrais
Polipropileno	embalagens, utensílios, peças diversas, tapetes
Polisopreno	borrachas
Poliuretano	espumas, roupas isolantes
PVC	tubos e conexões
SBR	pneus, calçados, adesivos
Teflon	antiaderente

1.4. Definições gerais para Polímeros

a) Monômero

Composto químico cuja polimerização irá gerar uma cadeia de polímero.

b) Homopolímero

Macromolécula derivada de um único tipo de monômero.



c) Copolímero

Macromolécula contendo dois ou mais tipos de monômeros em sua estrutura.

d) Termoplástico

Polímero que amolece e pode fluir quando aquecido. Quando resfriado ele endurece e mantém a forma que lhe é imposta. O aquecimento e o resfriamento podem ser repetidos muitas vezes.

e) Termofixo

Polímero que não pode ser dissolvido ou aquecido até altas temperaturas de forma a permitir deformação contínua. Os termoplásticos se tornam termofixos através de crosslinks (ramificações).

f) Crosslink (ramificações)

Ligações químicas cruzadas entre cadeias de polímeros. Muitas cadeias podem se ligar uma nas outras formando uma rede de polímeros.

g) Grau de polimerização (DP)

É o número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero.

$MW_{\text{mon}} = DP \times MW_{\text{pol}}$	(1.1)
---	-------

MW : peso molecular

1.5. Peso Molecular

Como uma cadeia de polímero é formada pela adição de uma grande quantidade de monômeros, durante a polimerização, cadeias com diferentes comprimentos serão formadas, e portanto, uma distribuição de comprimentos de cadeia será obtida. Conseqüentemente, uma distribuição de pesos moleculares também existirá, não sendo possível obter um valor único e definido para o peso molecular do polímero. Sendo que este deve ser calculado baseado numa média dos pesos moleculares da distribuição (Figura 1.2).

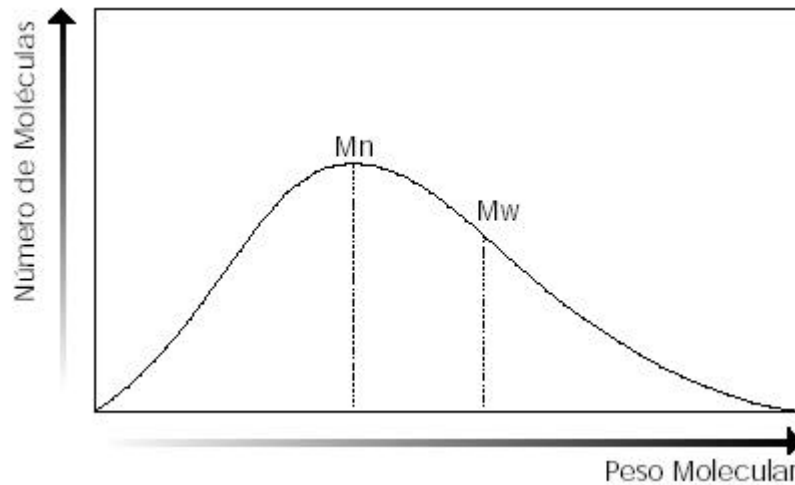


Figura 1.2. Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios.

As principais medidas do peso molecular médio do polímero são:

M_n – Peso Molecular Médio Numérico

$$M_n = \frac{\text{peso total de polímero}}{\text{número total de moléculas de polímero}} \quad (1.2)$$

M_w – Peso Molecular Médio Ponderal

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\text{peso total}} \quad (1.3)$$

c_i → peso total das moléculas de comprimento de cadeia i

M_i → peso do polímero de comprimento de cadeia i

Além dos pesos moleculares médios, a amplitude da distribuição de pesos moleculares pode ser caracterizada pela polidispersidade do polímero:

$$Z = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.4)$$

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero durante o processamento são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias de polímero. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades do polímero (propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processamento e



outras), e por esta razão, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular.

Tanto o peso molecular quanto a distribuição de pesos moleculares são determinadas pelas condições operacionais da reação, sendo que diferentes condições operacionais produzirão polímeros com pesos moleculares médio diferentes.

Devido à grande competição industrial, são de extrema importância: a habilidade de poder controlar o peso molecular do polímero durante sua produção; e o entendimento de como o peso molecular influencia nas propriedades finais do polímero.

1.6. Arquitetura Molecular

Além do peso molecular médio, a arquitetura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero e, portanto devem ser entendidas.

Os polímeros podem ser lineares, ramificados ou em rede.

Polímero Linear

Nos polímeros lineares, cada monômero é ligado somente a outros dois monômeros, existindo a possibilidade de ramificações pequenas que são parte da estrutura do próprio monômero.

Exemplos: estireno e polimetilmetacrilato

Polímero Ramificado

Nos polímero ramificados, um monômero pode ser ligar a mais de dois outros monômeros, sendo que as ramificações não são da estrutura do próprio monômero.

Exemplo: poliacetato de vinila e polietileno

Polímero em Rede

Nos polímero em rede (crosslinked), as ramificações do polímero se interconectam formando um polímero com peso molecular infinito. Um polímero é considerado de peso molecular infinito quando seu valor é maior do que o peso molecular que os equipamentos de análise conseguem medir.



Figura 1.3. Tipos de arquitetura molecular.

1.7. Estado de Conformação

Polímero Amorfo

As cadeias do polímero estão em estado desorganizado, arranjadas em espirais randômicas e sem que haja um ponto de derretimento fixo.

Polímero Cristalino

As cadeias do polímero estão em estado ordenado, existindo uma forma definida. Possui um ponto de derretimento definido.

Polímero Semi-Cristalino

Em geral, os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos, se apresentando num estado intermediário. Este estado intermediário é definido pelo grau de cristalinidade do polímero.

Quando maior o grau de cristalinidade, maior é a organização das cadeias de polímero. O conhecimento do grau de cristalinidade de um polímero é importante, pois facilita na seleção do material a ser usado em diferentes aplicações.

Fatores que Influenciam no Grau de Cristalinidade do Polímero

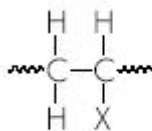
- A natureza química da cadeia do polímero é o principal fator que influencia na probabilidade de um polímero exibir uma estrutura cristalina.
- Cadeias de baixo peso molecular favorecem uma maior cristalinidade.
- Polímeros capazes de formar ligações intermoleculares distribuídas ao longo da cadeia favorecem um maior grau de cristalinidade.
- Homopolímeros possuem maiores condições de formar uma estrutura mais cristalina do que copolímeros randômicos. Isto porque os copolímeros possuem uma distribuição não uniforme de forças intermoleculares.



- Polímeros de monômeros contendo grupos laterais grandes ou ramificações tem menor grau de cristalinidade, pois o maior empacotamento das cadeias é inibido.
- Pressão e temperatura podem influenciar na cristalinidade.
- Após a moldagem do polímero, a cristalinidade do polímero ainda pode ser modificada através do processo de annealing, no qual através do aquecimento do polímero as cadeias podem se movimentar mais livremente formando estruturas cristalinas (cristalitos) adicionais.
- Em geral, os **polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos.**

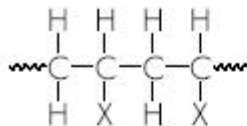
1.8. Conformação das Cadeias

A designação comum para o monômero é dada por:

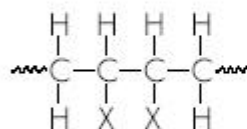


cabeça - cauda

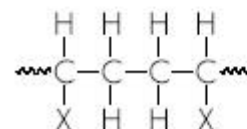
Dependendo da forma com que a ligação entre os monômeros ocorre, podemos ter três tipos diferentes de conformação de cadeias:



cabeça - cauda



cauda - cauda



cabeça - cabeça

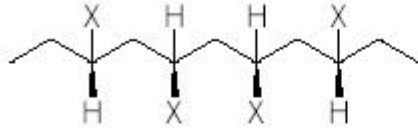
Esterioregularidade

A estereoregularidade ou taticidade do polímero é relacionada à forma com a qual os grupos funcionais R estão dispostos na molécula:



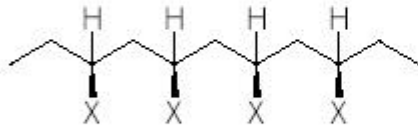
Atático (não estereoregular)

A configuração dos grupos *X* é randômica.



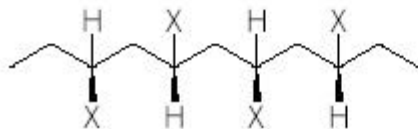
Isotático

A configuração dos grupos *X* é sempre voltada para um lado da cadeia.



Sindiotático

A configuração dos grupos *X* é alternada.



A estereoregularidade pode ser crítica para controlar a cristalinidade e a transição térmica de alguns polímeros.

Tabela 1.2. Temperaturas de Transição Vítrea e de Derretimento em função da estereoregularidade do polímero

	Temp. Transição Vítrea [°C]	Temp. Derretimento [°C]
cis-1,4-polibutadieno	-100	0
trans-1,4-polibutadieno	80	140
1,2-polibutadieno isotático		125
1,2-polibutadieno sindiotático		156

Polímeros produzidos por radicais livres geralmente apresentam estruturas atáticas, enquanto que polímeros produzidos por via iônica ou coordenação apresentam estruturas altamente isotáticas ou sindiotáticas. A temperatura pode ser muito importante no controle da colocação do monômero na cadeia do polímero, determinando a estereoregularidade do polímero.