

Ciência dos Materiais A

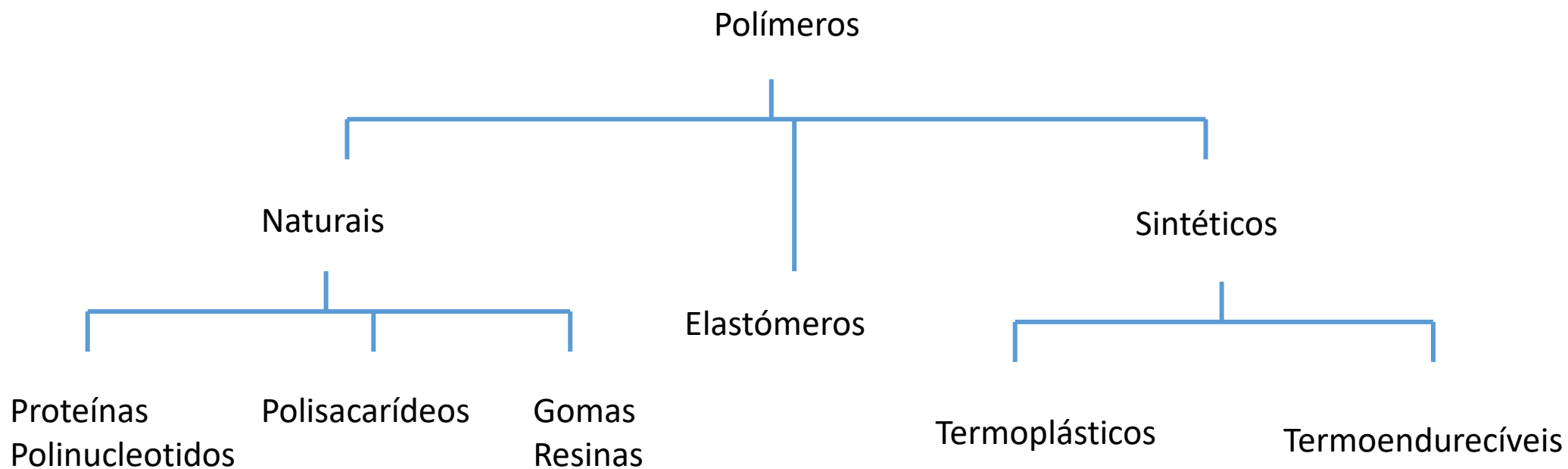
Ana Rita C. Duarte
aduarte@fct.unl.pt

Caracterização é o conjunto dos aspectos da composição e estrutura de um material (incluindo defeitos), que são significativos para uma determinada preparação, estudo de propriedades ou uso, e são suficientes para garantir a reprodutibilidade do material.”

National Materials Advisory Board (U.S. Nat. Academy of Sciences, 1964)

Classificação de polímeros

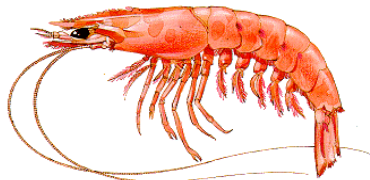
Critério	Classe do polímero
Origem	Natural Sintético
Número de monómeros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação	Polímero de adição Polímero de condensação Modificação de outro polímero
Configuração dos átomos na cadeia	Sequência <i>cis</i> Sequência <i>trans</i>
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático Sindiotático Atático
Comportamento térmico	Termoplástico Termorígido
Comportamento mecânico	Borracha ou elastómero Plástico Fibra



ORIGEM - Naturais



Amido



Quitina
Quitosano



Carragenina
Alginato
Ulvano



Seda



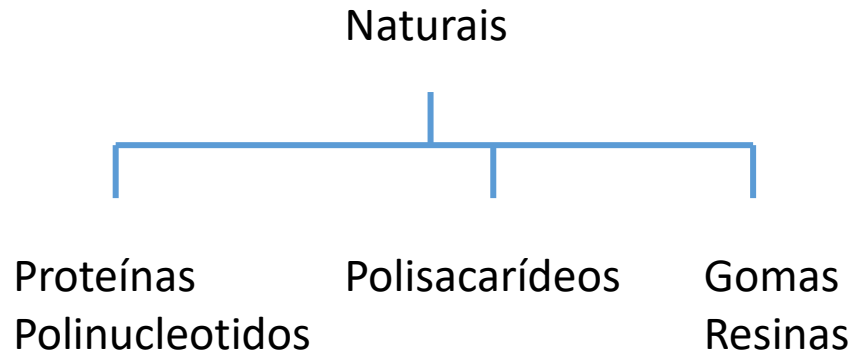
Celulose



Sulfato
de
condroitina

Colagénio

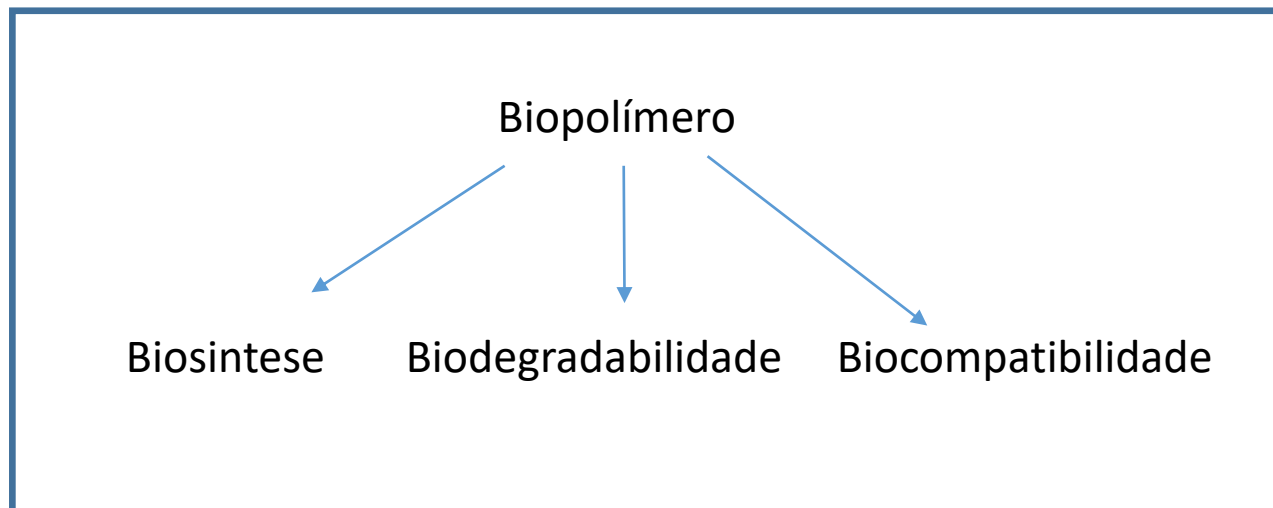




As proteínas são polímeros que são formados a partir de monómeros de aminoácidos ligados entre si.

O segmento de DNA tem por exemplo nucleótidos ligados entre si, formando um polímero, ou polinucleótido.

Os polissacarídeos são polímeros compostos de unidades de monossacarídeos repetidas ligadas entre si por ligações glicosídicas.



Biopolímeros mais comuns - A maioria são polímeros naturais

Poliésteres produzidos por bactérias:

polihidroxicanoatos,
PHB (polihidroxibutirato),
Copoly(HB/HV),
Copoly(hidroxibutirat/valerato)
Com propriedades físicas semelhantes ao PP

Produzidos industrialmente:

Poli(ácido láctico), Poliglicosido

Proteínas – seda e lã

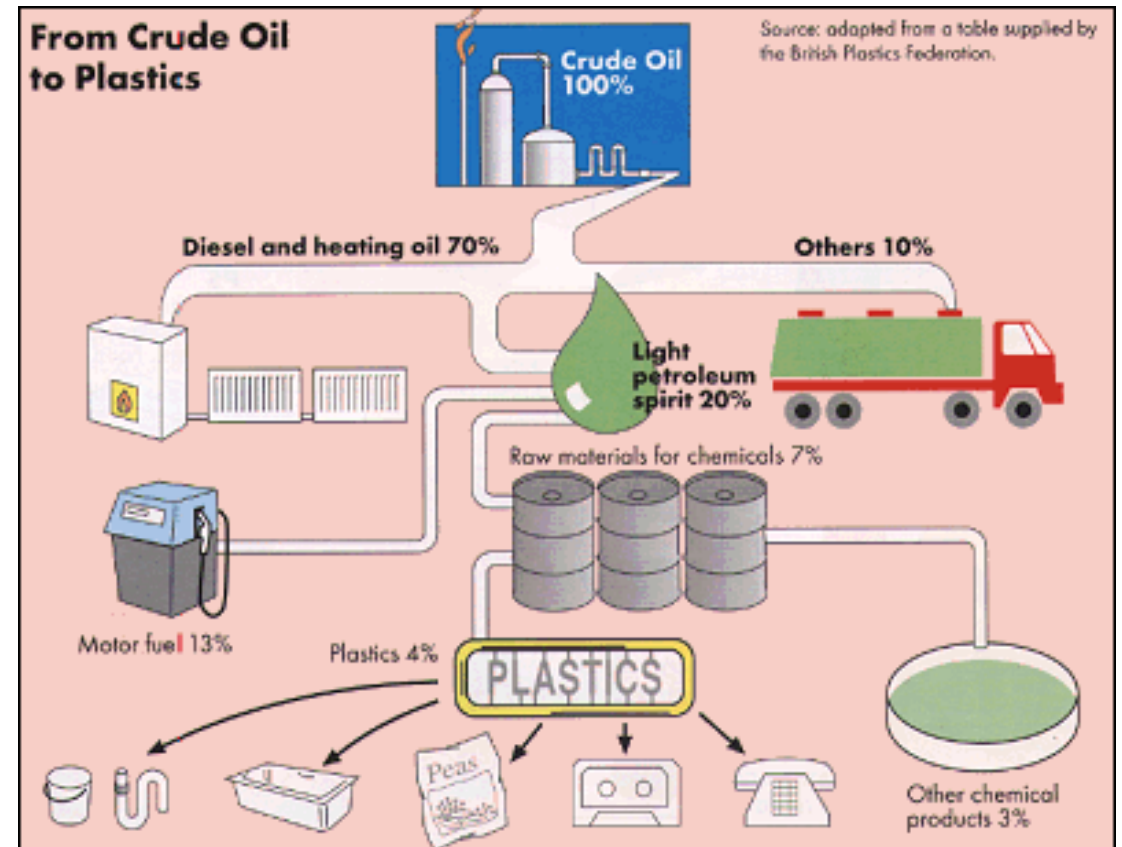
Sintéticos (Plásticos)

Termoplásticos

Termoendurecíveis

O tamanho e composição química podem ser manipulados a fim de criar propriedades para quase todas as funções.

Os **polímeros sintéticos** são produzidos quimicamente, em geral, de produtos **derivados de petróleo**.



Sintéticos (Plásticos)

Termoplásticos

Aquecidos até à sua temperatura de fusão, após arrefecimento retomam as suas características iniciais. São polímeros lineares ou ramificados.

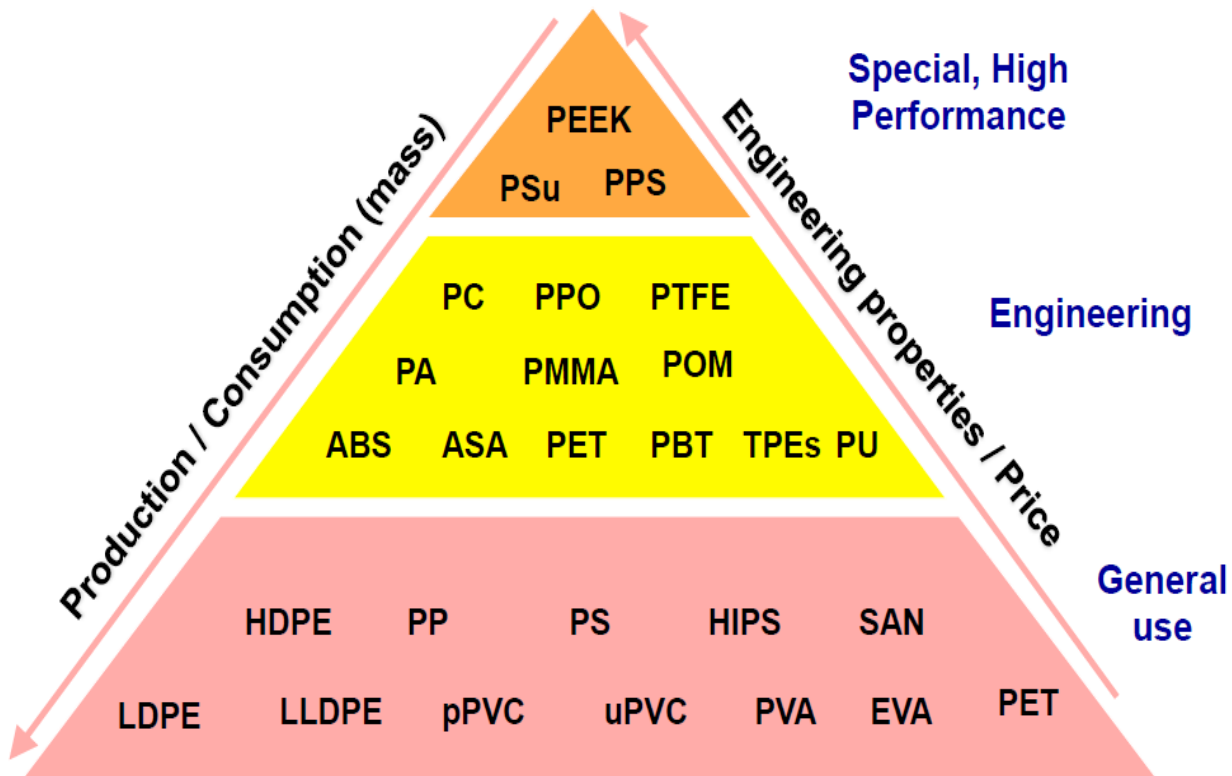
Termoendurecíveis

Polímeros fortemente reticulados, sem temperatura de fusão definida, porque a essa temperatura se degradam por quebra da reticulação.

Sintéticos

Termoplásticos

Termoendurecíveis



- Polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por arrefecimento.
- Os termoplásticos são menos rígidos do que os termoendurecíveis, e podem ficar amolecidos com o aquecimento, voltando à sua forma original.
- Facilmente maleáveis para produzir filmes, fibras e embalagens.

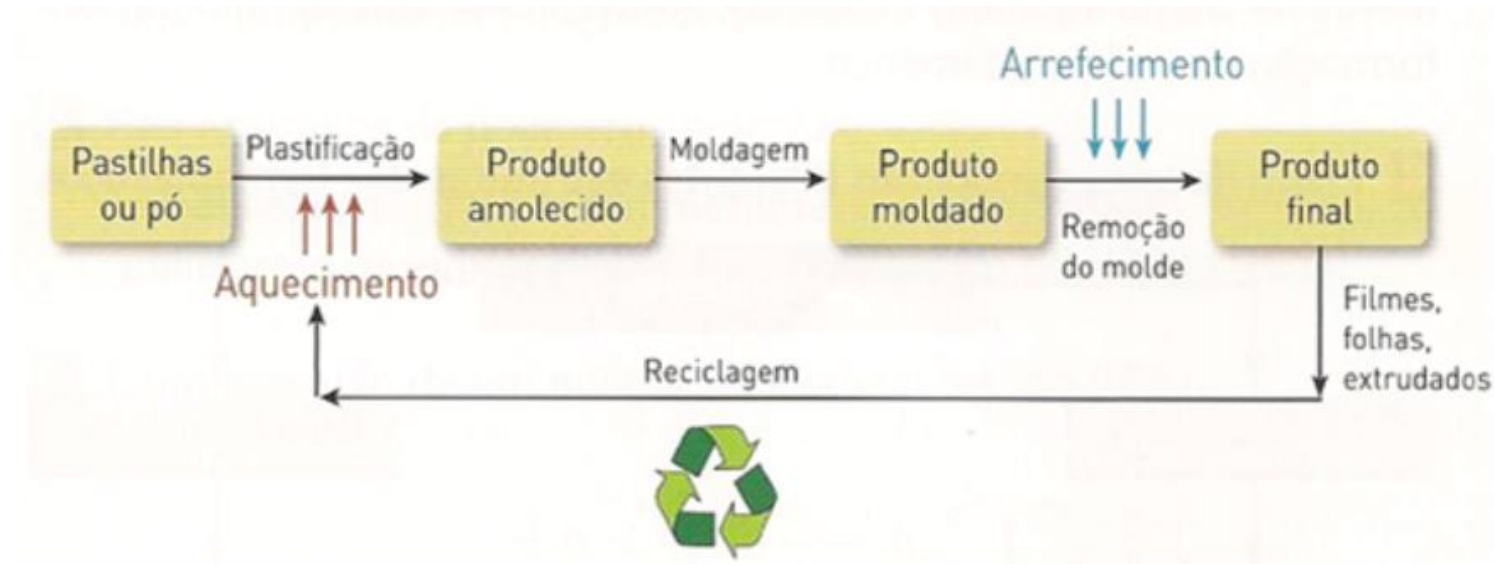
Processamento

Aquecimento do polímero até T próxima de T_f , em equipamento específico, produção e arrefecimento dos produtos finais à saída da máquina

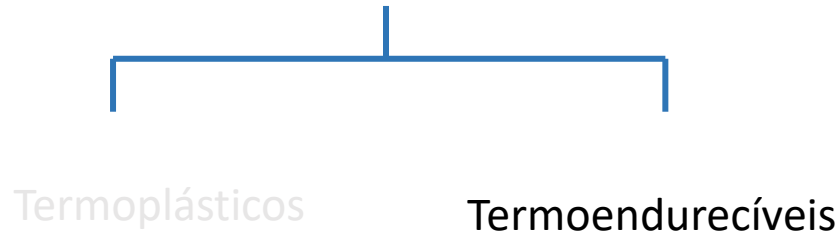
Extrusão

Injecção

Termoplásticos



Sintéticos



Alguns exemplos são: poliuretano, poliéster, resinas epóxi e de fenol.

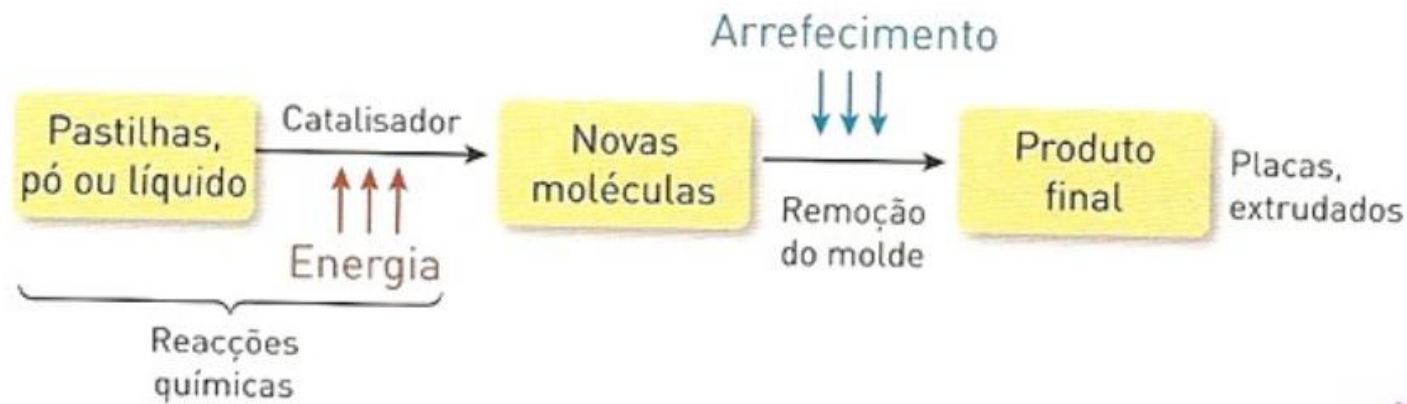
- Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termoendurecíveis (thermoset).
- Após o arrefecimento e endurecimento mantêm o formato e não conseguem voltar à sua forma original.
- São rígidos e duráveis.
- Os plásticos termoendurecíveis podem ser utilizados em peças de automóveis, de aeronaves e de pneus.

Processamento

Termoendurecíveis

Tornam-se permanentemente duros com o aquecimento, são enformados para uma forma permanente e depois curados.

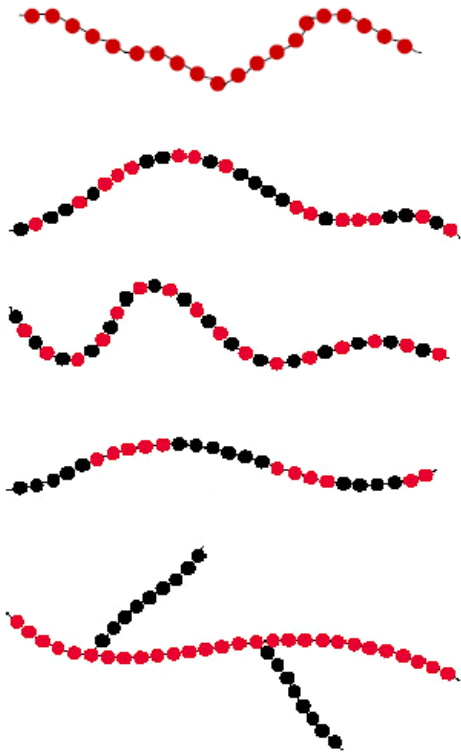
Este endurecimento permanente deve-se a uma reacção de reticulação entre as cadeias poliméricas e a formação de uma estrutura macromolecular em rede tridimensional.



Polímero – conjunto de unidades moleculares ligadas covalentemente entre si



Monómero – unidade repetitiva da cadeia macromolecular



Homopolímero – unidades repetitivas todas iguais

Copolímero aleatório

Copolímero alternante

Copolímero de blocos

Copolímero ramificado
ou exertado

Copolímero – polímero formado por unidades repetitivas diferentes ligadas entre si covalentemente

Mecanismos de polimerização

1ª Classificação devida a Carothers (1931)

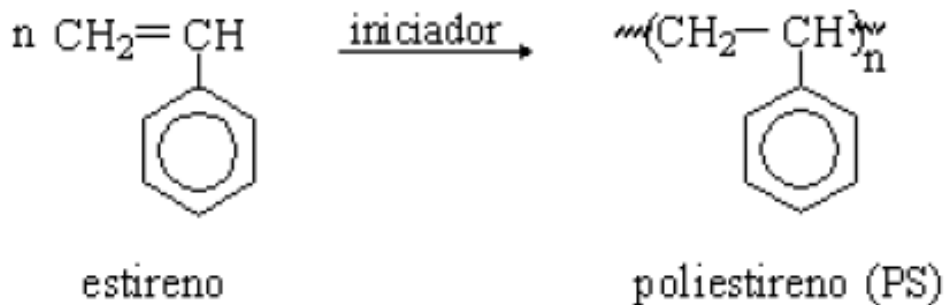
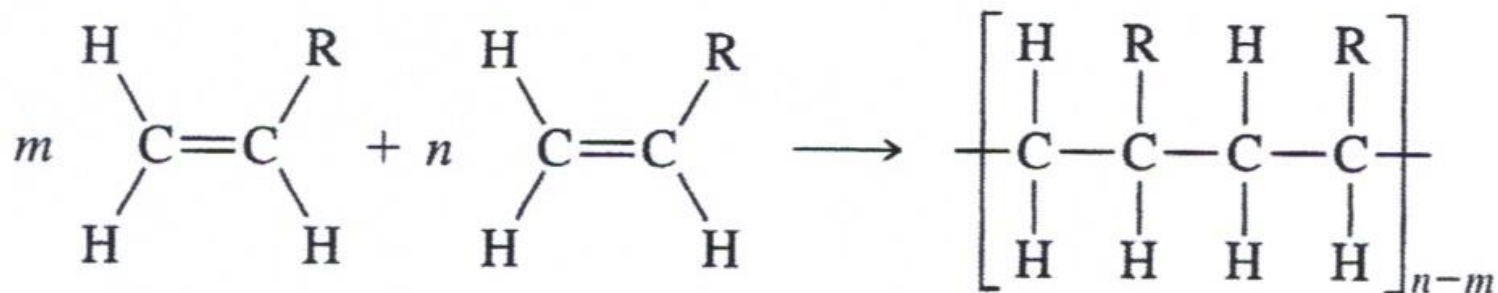
Polímeros de Adição e Polímeros de Condensação

Na **poliadição**, a cadeia polimérica é formada através de reacções de adição dos monómeros (geralmente com uma dupla ligação)

Na **policondensação**, a reacção ocorre entre monómeros polifuncionais, ou entre monómeros diferentes, usualmente ocorrendo à eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como a água e amónia.

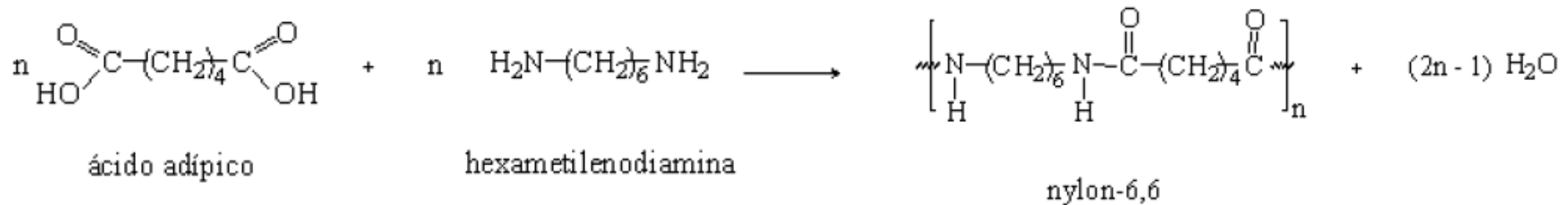
Polímeros de Adição

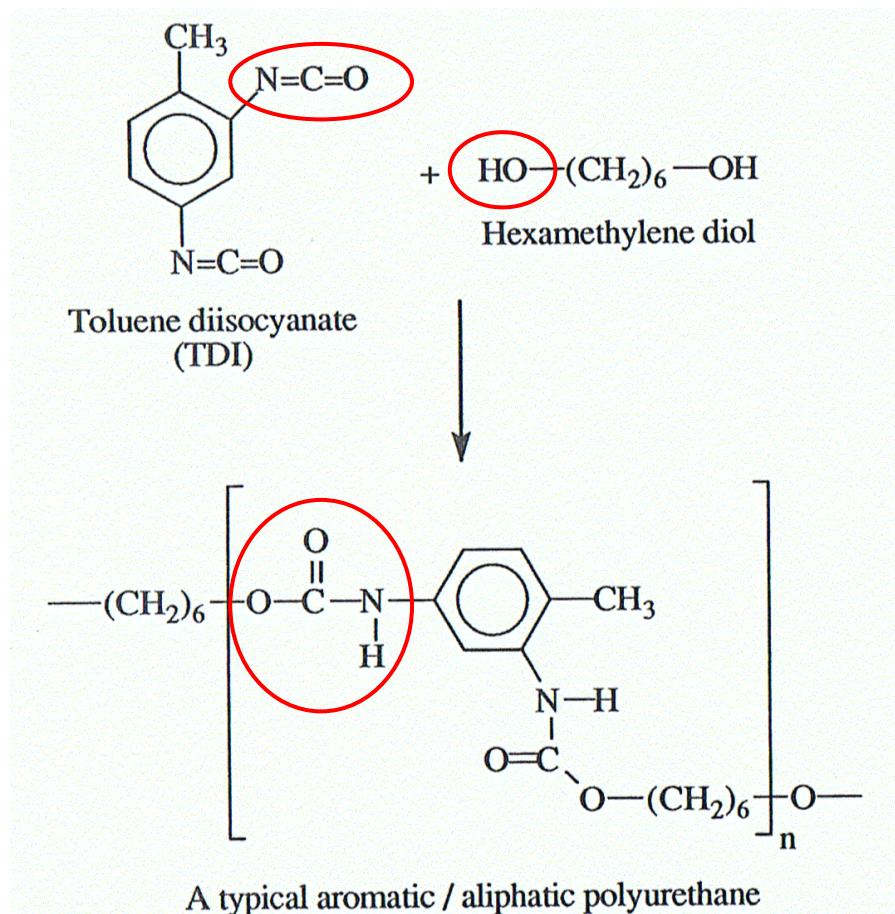
Os monómeros têm obrigatoriamente insaturações ligações duplas ou triplas



Polímeros de Condensação

A reacção dá-se através dos grupos funcionais de dois reagentes complementares





Polímeros de Condensação

Reacção de Polimerização do Poliuretano – caso em que NÃO se verifica eliminação de uma pequena molécula – **A EXCEPÇÃO!**

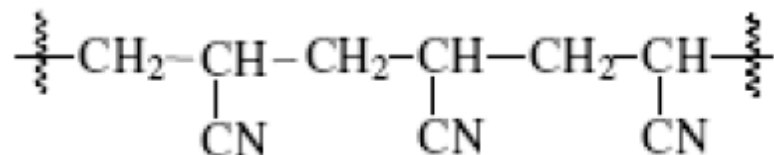
Poliuretanos - não libertam moléculas de baixa massa molecular, mas são caracteristicamente obtidos por uma reacção de condensação

Devido à excepção constituída pela polimerização do poliuretano em que sendo uma polimerização do tipo de condensação não existia qualquer eliminação, surgiu a:

2ª Classificação Flory (1953)

- Polímeros de Crescimento em Cadeia - poliadição
- Polímeros de Crescimento Gradual ou de Crescimento Contínuo - policondensação

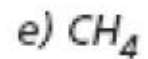
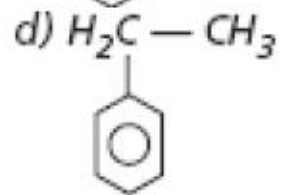
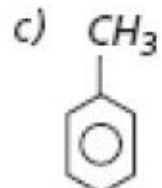
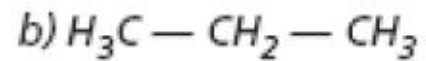
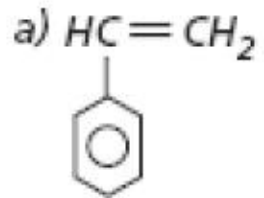
A poliacrilonitrila é um polímero conhecido simplesmente por “acrílico”. Pode ser transformada em fibras que entram na constituição de diversos tecidos, sendo inclusive misturada à lã. Parte da fórmula estrutural desse polímero é representada abaixo:



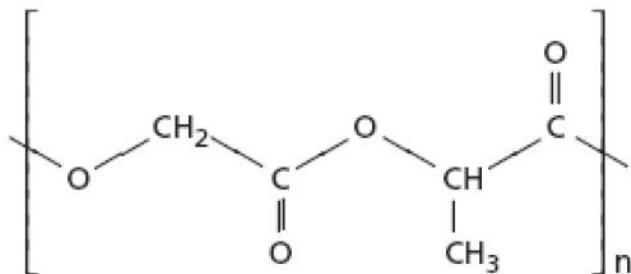
A partir da fórmula acima, assinale a alternativa que contém o monómero utilizado no preparo da poliacrilonitrila.

- a) $\text{CH}_2=\text{CHCNCH}_2=\text{CHCNCH}_2=\text{CHCN}$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
- c) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$
- d) $\text{CH}_3=\text{CHC}=\text{N}$
- e) CH_3CN

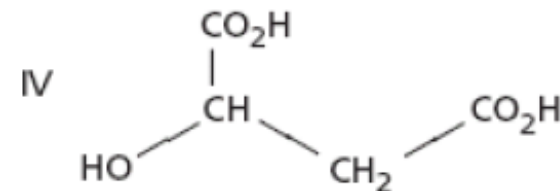
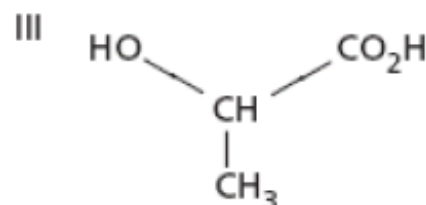
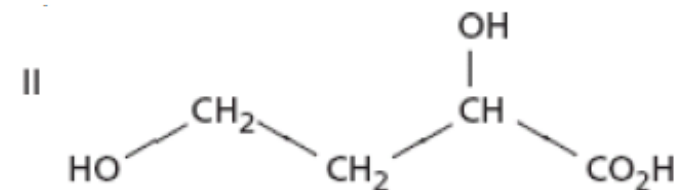
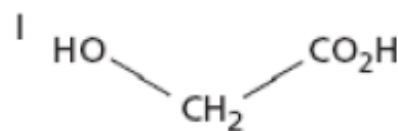
A molécula que apresenta estrutura adequada para que ocorra polimerização formando macromoléculas é:

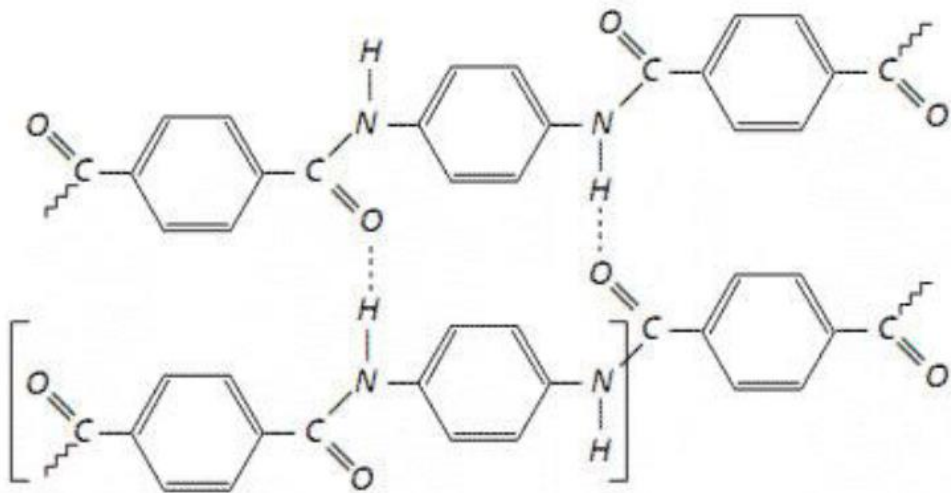


Alguns polímeros biodegradáveis são utilizados em fios de sutura cirúrgica, para regiões internas do corpo, pois não são tóxicos e são reabsorvidos pelo organismo. Um desses materiais é um copolímero de condensação que pode ser representado por:



De entre os compostos representados em baixo, quais são os que dão origem ao copolímero citado são

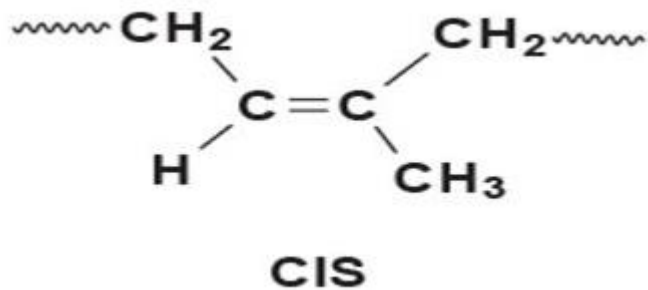




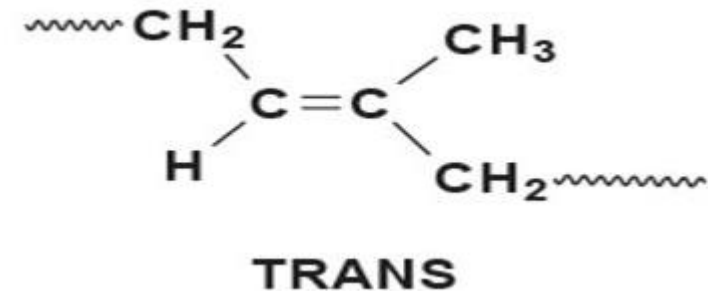
1. Escreva as fórmulas estruturais dos dois reagentes utilizados na síntese do Kevlar
2. Identifica os grupos funcionais que dão origem à reacção de polimerização

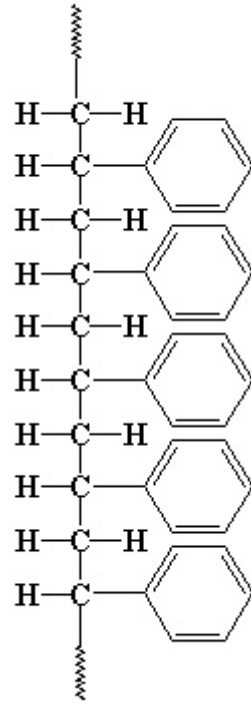
Isomerismo

Na configuração **CIS** a cadeia cresce do mesmo lado da dupla ligação

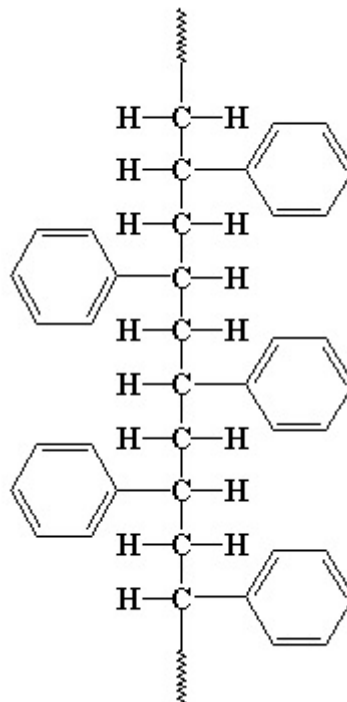


Na configuração **TRANS** o crescimento dá-se em lados opostos

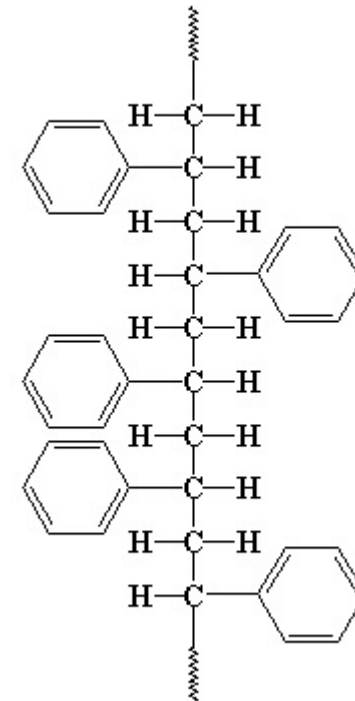


**Polímero
Isotático**

Os grupos são
dispostos do mesmo
lado da cadeia.

**Polímero
Sindiotático**

Os grupos são
dispostos
alternadamente.

**Polímero
Atático**

Os grupos são
dispostos
aleatoriamente.

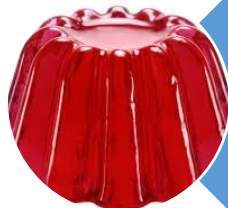
Aplicações



Dispositivos médicos



Farmácia

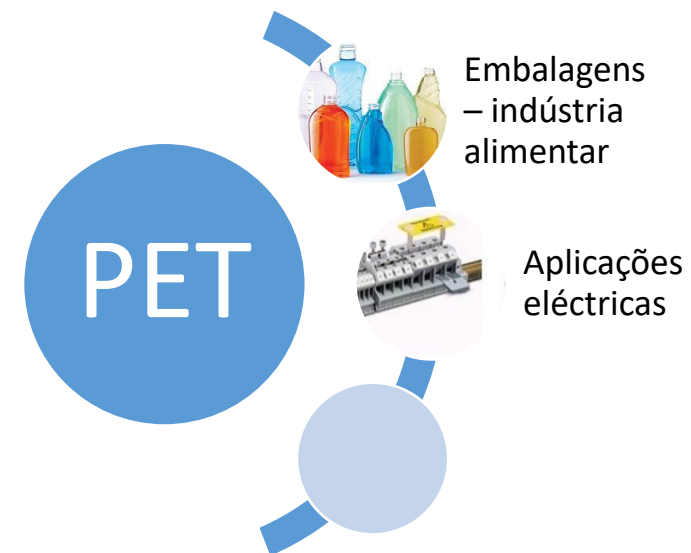
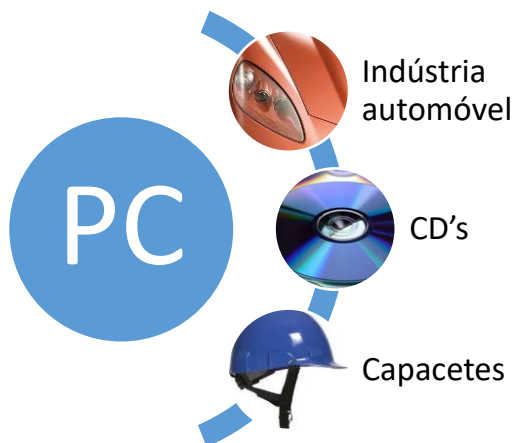
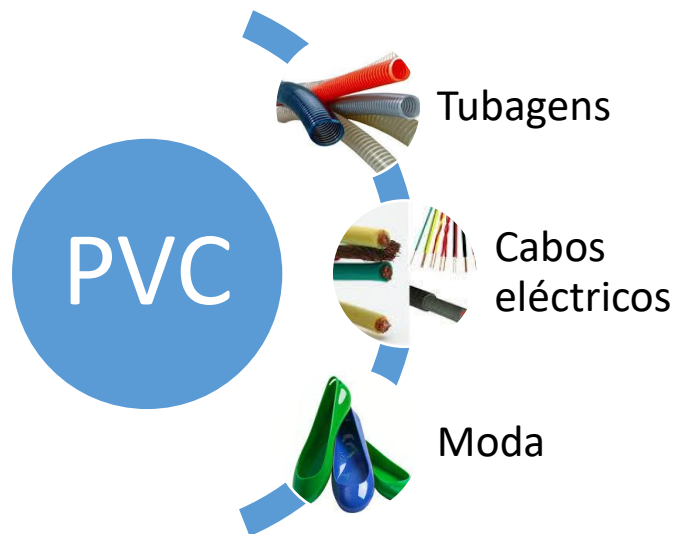


Indústria alimentar



Filmes para embalagens

Aplicações



Aplicações

Formaldeyhde-based resins



Resinas Epóxi (não reforçadas)

- Revestimentos
- Tintas
- Vernizes para madeira, cimento e metal
- Adesivos estruturais
- Isolamento eléctrico

Resinas Epóxi (reforçadas)



As principais classes de **polímeros sintéticos** são:

- a) polímeros de adição, polímeros termoendurecíveis e elastómeros.
- b) polímeros de adição, polímeros de condensação e polímeros de rearranjo.
- c) polímeros artificiais e polímeros naturais.
- d) polímeros termoendurecíveis e polímeros termoplásticos.
- e) polímeros lineares, polímeros tridimensionais, polímeros de baixa densidade e polímeros de alta densidade.

Considere as afirmações:

- I. Proteínas são polímeros constituídos por aminoácidos unidos entre si através de ligações peptídicas.
- II. Celuloses são polímeros formados a partir de unidades de glicose.
- III. Borrachas vulcanizadas contêm enxofre na forma de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas vizinhas.
- IV. Polietileno é um polímero termofixo.
- V. Baquelite é um polímero muito utilizado na confecção de cabos de painéis.

Estão CORRETAS apenas as afirmações:

- a) I, II, III e IV.
- b) I, II, III e V.
- c) I, IV e V
- d) II, III e V.
- e) III e IV.

Considere as seguintes afirmações:

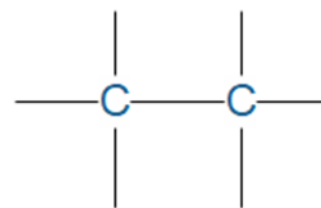
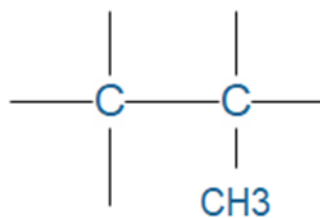
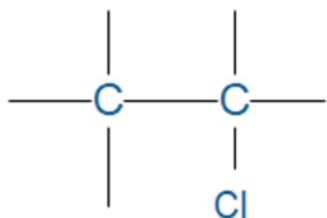
- I. A reação da borracha natural com enxofre é denominada de vulcanização.
- II. Polímeros termoplásticos não amolecem quando são aquecidos.
- III. Polímeros termofixos apresentam alto ponto de fusão.
- IV. As reações de polimerização são classificadas em adição e condensação.
- V. Mesas de madeira, T-shirts de algodão e folhas de papel contêm materiais poliméricos.

Das afirmações feitas, estão CORRETAS:

- a) apenas I, II, IV e V.
- b) apenas I, III e V.
- c) apenas I, IV e V.
- d) Apenas IV e V.
- e) todas.

Certos utensílios de uso hospitalar, feitos com polímeros sintéticos, devem ser destruídos por incineração a temperaturas elevadas. É essencial que o polímero, escolhido para a produção desses utensílios, produza a menor poluição possível quando os utensílios são incinerados.

Com base neste critério, de entre os polímeros de fórmulas gerais:

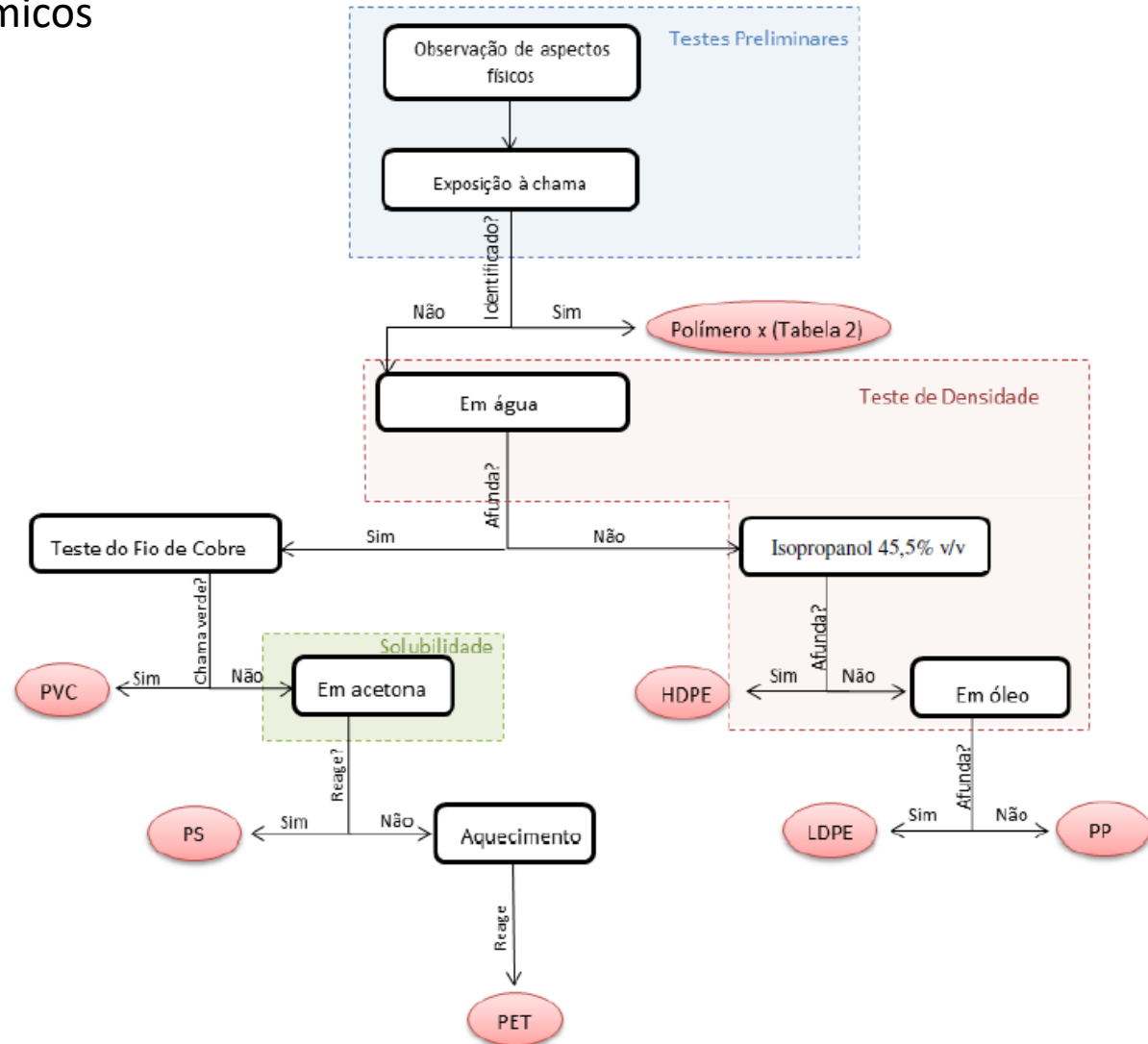


podem ser empregados na confecção desses utensílios hospitalares

- a) o polietileno, apenas.
- b) o polipropileno, apenas.
- c) o PVC, apenas.
- d) o polietileno e o polipropileno, apenas.
- e) o polipropileno e o PVC, apenas.

Identificação de plásticos por métodos físico-químicos

- Queima
- Ponto de fusão
- Densidade
- Solubilidade
- Teste do fio de cobre



Identificação de plásticos por métodos físico-químicos

- Queima
- Ponto de fusão
- Densidade
- Solubilidade
- Teste do fio de cobre

Quase todos os materiais plásticos ardem quando expostos a uma chama.

Características a observar:

- Cheiro
- Cor da chama
- Comportamento na fusão

Tipo de Plástico	Continua a arder sem a chama	Cheiro	Chama / Fumo
PE	Sim (ou extinção lenta)	Cera / Parafina	Chama azul com topo amarelo Fumo branco. Goteja
PET	Sim	Adocicado	Chama amarela/laranja Fumo negro. Faz fibra
PP	Sim	Amargo / diesel	Chama azul com topo amarelo.
PS	Sim	característico	Fumo negro intenso
PVC	Não (difícil ignição)	Irritante (HCL)	Chama amarela Extremidade esverdeada

Identificação de plásticos por métodos físico-químicos

- Queima
- Ponto de fusão
- Densidade
- Solubilidade
- Teste do fio de cobre

Termoendurecíveis – Não têm ponto de fusão

Termoplásticos:

Cristalinos – Têm um ponto de fusão bem definido

Amorfos – Apresentam um gradiente de fusão, não se considerando T_f definida

Semicristalinos – Apresentam um intervalo de T_f (**$T_f = T_m$**)

Identificação de plásticos por métodos físico-químicos

- Queima
- Ponto de fusão
- **Densidade**
- Solubilidade
- Teste do fio de cobre

Densidade (T = 23°C, balança analítica, copo com H₂O)

Flutuam na água:

Polipropileno (PP) 0.91

Polietileno de baixa densidade (PEBD) 0.92

Polietileno de alta densidade (PEAD) 0.945

Borrachas (várias)

Não flutuam na água:

Poliestireno (PS)

Polimetacrilato de metilo (PMMA)

Policarbonato

Nylon

Policloreto de vinilo (PVC)

Poliacetal

Politetraflúoretileno (PTFE)

Identificação de plásticos por métodos físico-químicos

- Queima
- Ponto de fusão
- Densidade
- Solubilidade
- Teste do fio de cobre

Serve para confirmar hipóteses levantadas pelos testes anteriores.

Cada material termoplástico será atacado ou dissolvido num solvente químico definido (o ensaio pode variar de duração de minutos a várias horas).

Identificação de plásticos por métodos físico-químicos



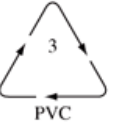


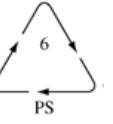

- Queima
- Ponto de fusão
- Densidade
- Solubilidade
- Teste do fio de cobre

Identifica **substâncias que contenham cloro**

- Toca-se na amostra de polímero com o fio aquecido de forma a que nele fique retido algum polímero
- Volta-se a aquecer o fio à chama
- Uma chama verde indicará a presença de cloro (PVC, poliéter clorado, polímeros de cloreto de vinilideno, polímeros de fluorclorocarbono, certos aditivos, etc.)

Resina	Teste de Chama	Observação	Odor	Ponto de Fusão Amadurecimento (°C)	Densidade (G/cm³)
Polietileno de baixa densidade	Chama Azul Vértice amarelo	Pinga como vela	Cheiro de vela	105	0,89 0,93
Polietileno de alta densidade	Chama Azul Vértice amarelo	Pinga como vela	Cheiro de vela	130	0,94 0,98
Polipropileno	Chama amarela, crepita ao queimar, fumaça fuliginosa	Pinga como vela	Cheiro Agressivo	165	0,85 0,92
ABS	Chama amarela, crepita ao queimar, fumaça fuliginosa	Amolece e pinga	Monômero de estireno	230	1,04 1,06
SAN	Tal qual PS e ABS, porém fumaça menos fuliginosa	Amolece e pinga	Borracha queimada	175	1,04 1,06
Poliacetal	Chama azul sem fumaça com centelha	Amolece e borbulha	Monômero de estireno	130	1,08
Acetato de celulose	Chama amarela, centelhas queimando	Cuidado ao cheirar	Formaldeído	175	1,42 1,43

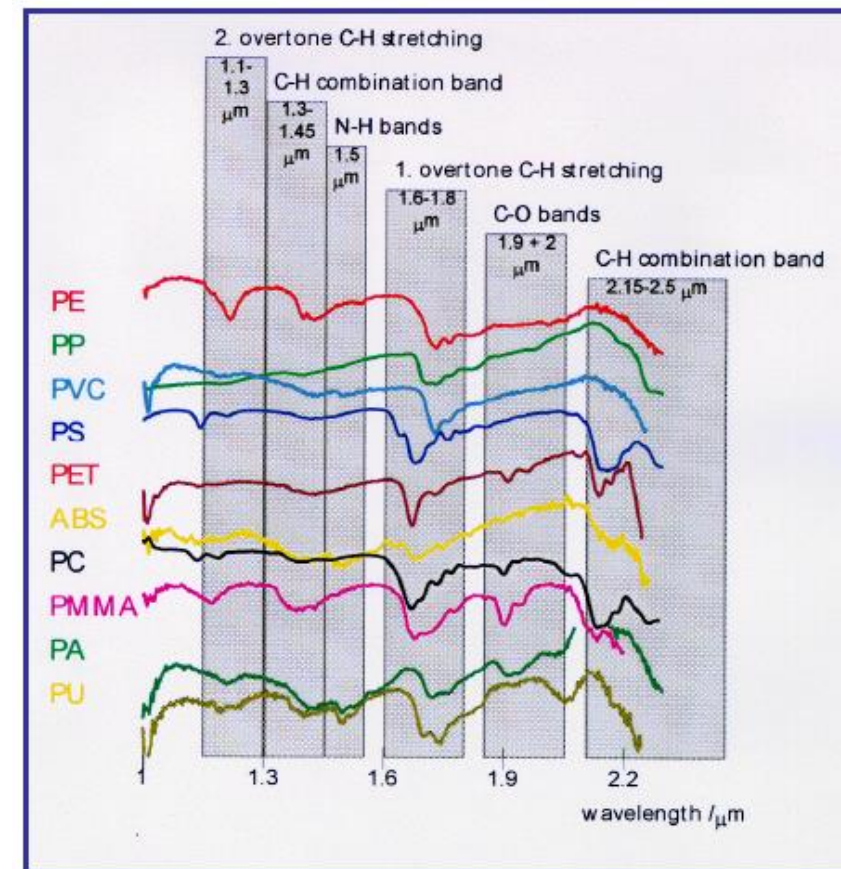
PET	Chama amarela, fumaça mas centelha	-	Manteiga rançosa	180	1,15 1,25
Acetato de vinila	Chama amarela esverdeada	-	-	255	1,38 1,41
PVC rígido	Chama amarela, vértice verde	Chama auto extingüível	-	127	1,34 1,37
PVC flexível	Chama amarela, vértice verde	Chama auto extingüível	Cheiro de cloro	150	1,19 1,35
Polycarbonato	Decompõe-se, fumaça fuliginosa com brilho	Chama auto extingüível	Cheiro de cloro	150	1,19 1,35
Poliuretanos	Bastante fumaça	-	Acre	230	1,20 1,22
PTFE	Deforma-se	Chama auto extingüível	-	205/327	1,21 2,14 2,17
Nylon-6	Chama azul, vértice amarelo, centelhas, difíceis de queimar	Formam bolas na ponta	-	215	1,12 1,16

	Código		Polímero	Aplicações (exemplos)	Produtos da reciclagem
	1	PET	Polietileno tereftalato	Embalagens de bebidas	Tapetes e tecidos para calças de ganga
	2	HDPE	Polietileno de alta densidade	Garrafas de água, recipientes para detergentes	Cadeiras, caixotes do lixo
	3	PVC	Policloreto de vinilo	Recipientes para óleo e embalagens de alimentos	Tubagens, mangueiras
	4	LDPE	Polietileno de baixa densidade	Embalagens de massa, bolachas	Sacos
	5	PP	Polipropileno	Recipiente para iogurte, manteiga, margarina	Recipientes para tinas
	6	PS	Poliestireno	Copos de café	Tubagens, caixotes de lixo
	7		Outros (resinas)		“madeira plástica” para móveis

Identificação rigorosa

- Espectrometria de infravermelho (FTIR)
- Ressonância magnética nuclear (RMN)

FTIR - Diz-se que os polímeros apresentam nesta técnica a sua impressão digital (finger print).



Identificação rigorosa

- Espectrometria de infravermelho (FTIR)

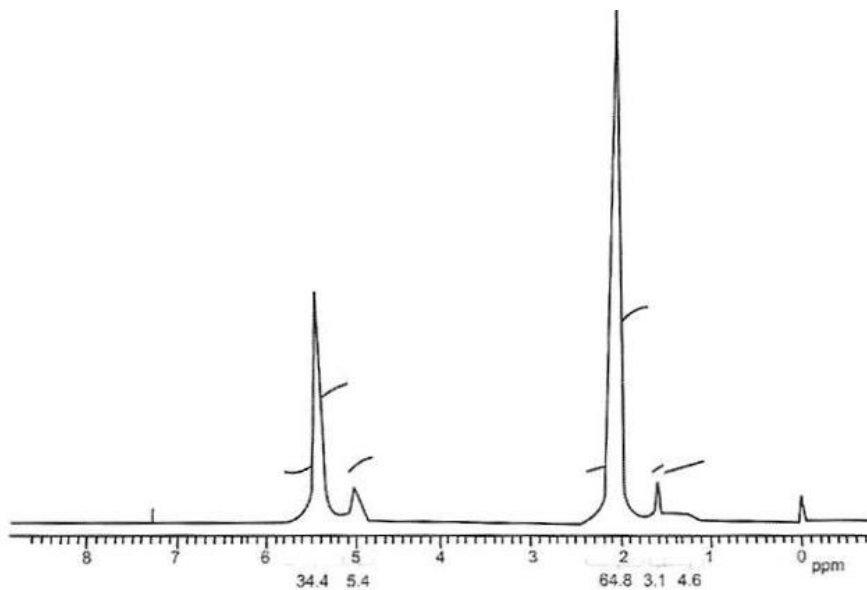
Método relativamente fácil e rápido para uma análise qualitativa dos componentes maioritários da amostra

Identificação rigorosa

- Espectrometria de infravermelho (FTIR)
- Ressonância magnética nuclear (RMN)

RMN de elevada frequência (300 MHz, 500 MHz)

Em solução e no estado sólido: ^{13}C e ^1H
Determinação exacta da estrutura, grupos terminais, etc.



Espectro de RMN de ^1H do polibutadieno.

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

^1H NMR

- Análise quantitativa fácil
- Tempo de análise relativamente rápido
- Observação directa dos grupos OH e NH
(não detectados por ^{13}C NMR)
- Separação dos protões aromáticos e olefinicos

^{13}C NMR

- Observação directa dos molecular backbones
- Observação directa de carbonos a que estejam ligados grupos funcionais (ex: CN)
- Observação directa de sítios reactivos de C