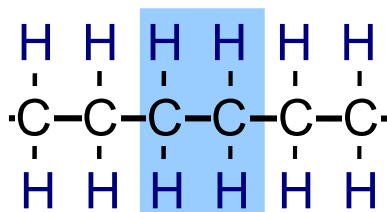




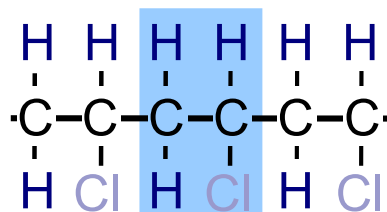
Poli mero

muitas

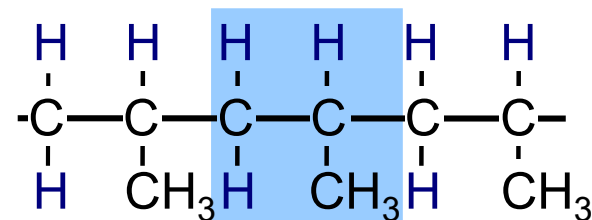
unidades repetidas



Polietileno (PE)



Policloreto de vinilo (PVC)



Polipropileno (PP)

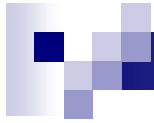
POLÍMEROS SÃO MOLÉCULAS “GIGANTES” FORMADAS A PARTIR DE MUITAS PEQUENAS MOLÉCULAS (MONÓMEROS)

- **Polímeros naturais (biopolímeros):** celulose, amido, algodão, soja, seda, quitosano, colagénio, albumina....
- **Polímeros sintéticos:** nylon, PVC, PP, PE, PVA, PMA, PMMA.....



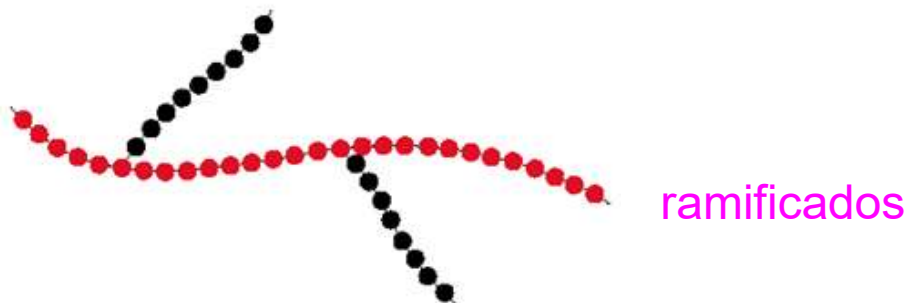
O que é um polímero?

- *Moléculas de grandes dimensões, com muitas unidades repetidas;*
- *Os polímeros são hidrocarbonetos: compostos de carbono e hidrogénio;*
- *Fortes ligações covalentes C-C na cadeia principal e ligações secundárias (van der Waals e de hidrogénio) entre as várias cadeias;*
- *Moléculas que, para a mesma fórmula molecular, podem apresentar diferentes estruturas e propriedades (isomerismo); por exemplo C_3H_6O ;*
- *A massa molecular dos polímeros é variável e depende do comprimento médio das cadeias.*



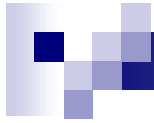
Como se repetem e organizam os monómeros?

COPOLÍMEROS (lineares e ramificados)

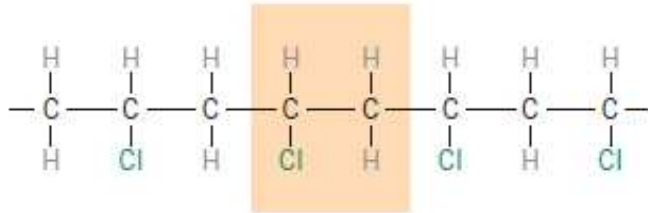


HOMOPOLÍMEROS

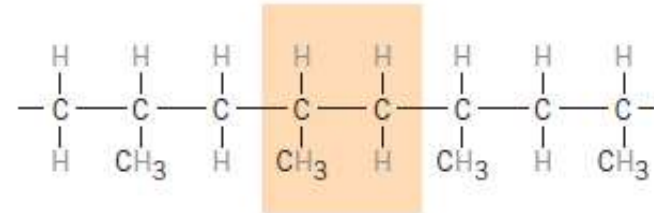




Homopolímeros – polímeros formados por cadeias poliméricas constituídas por **um único** tipo de unidade de repetição (**um só mero**).

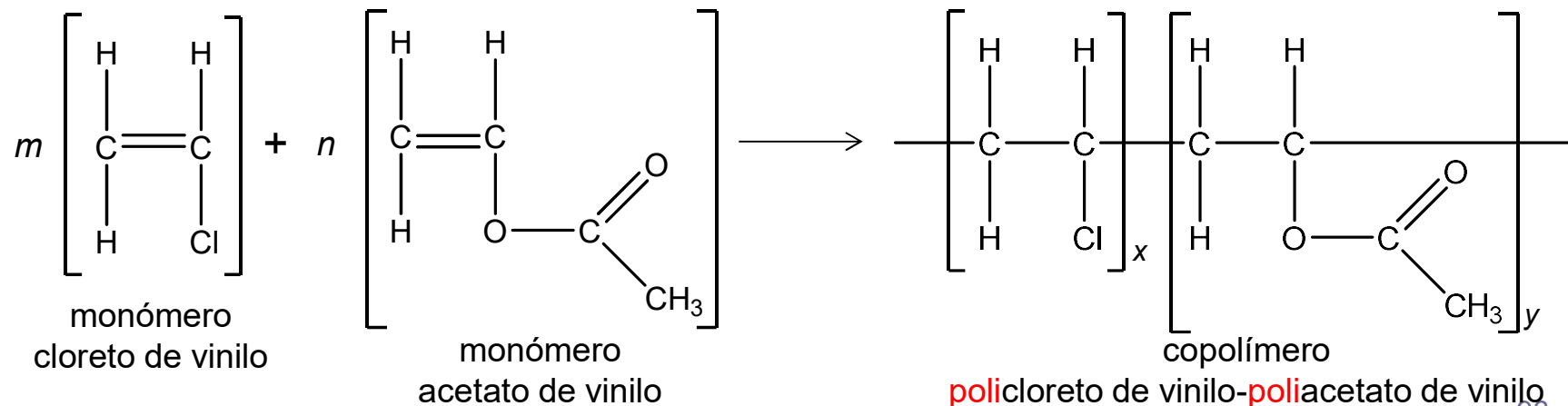


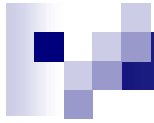
policloreto de vinilo (PVC)



polipropileno (PP)

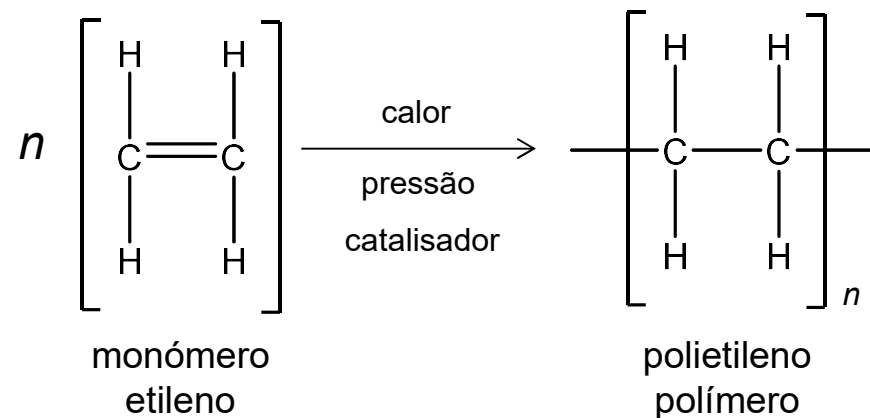
Copolímeros – polímeros formados por cadeias poliméricas constituídas por **duas ou mais** unidades de repetição (**dois ou mais meros**).





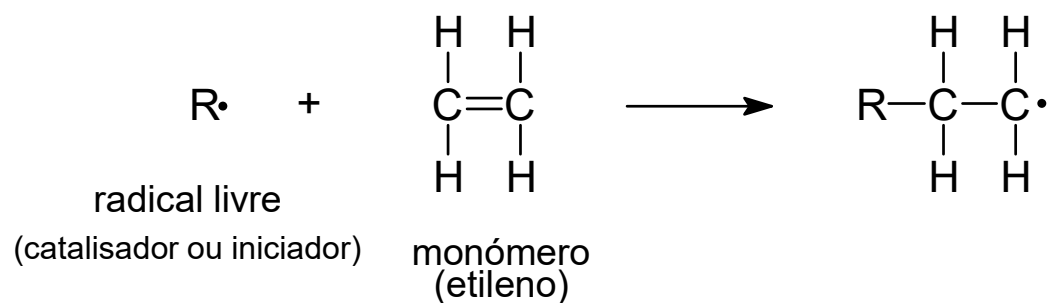
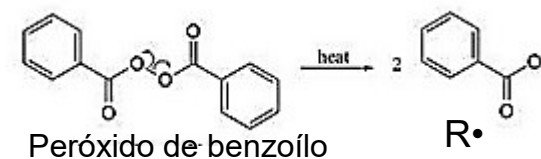
Polimerização – processo químico pelo qual os monómeros se combinam quimicamente formando polímeros com longas cadeias moleculares (polimerização por **adição** e **condensação**).

1. **Polimerização por adição**: as ligações duplas são rompidas e substituídas por ligações simples; a polimerização ocorre sem formação de subprodutos.

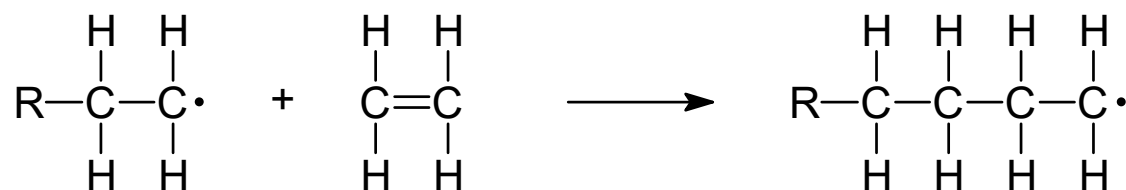




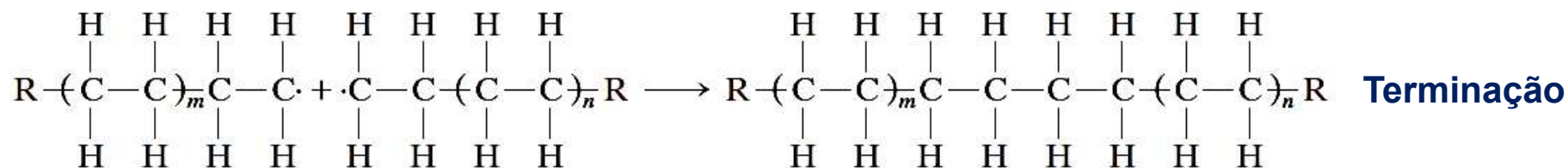
*Etapas da **polimerização por adição**....*



Iniciação



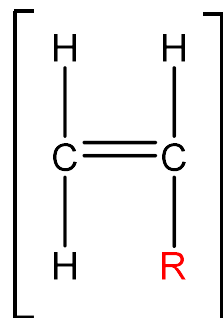
Propagação
(crescimento da cadeia)



Terminação

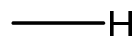


Compostos de vinilo

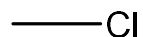


R

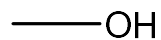
etileno



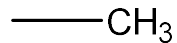
cloreto de vinilo



álcool vinílico



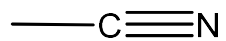
propileno



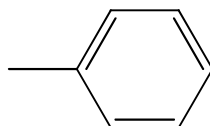
acetato de vinilo



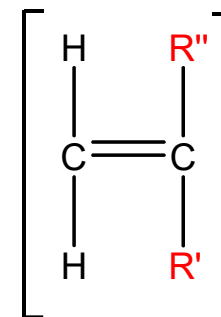
acrilonitrilo



estireno



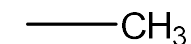
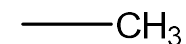
Compostos de vinilideno



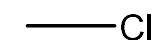
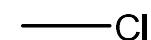
R'

R''

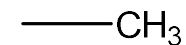
isobutileno



cloreto de vinilideno



metacrilato de metilo

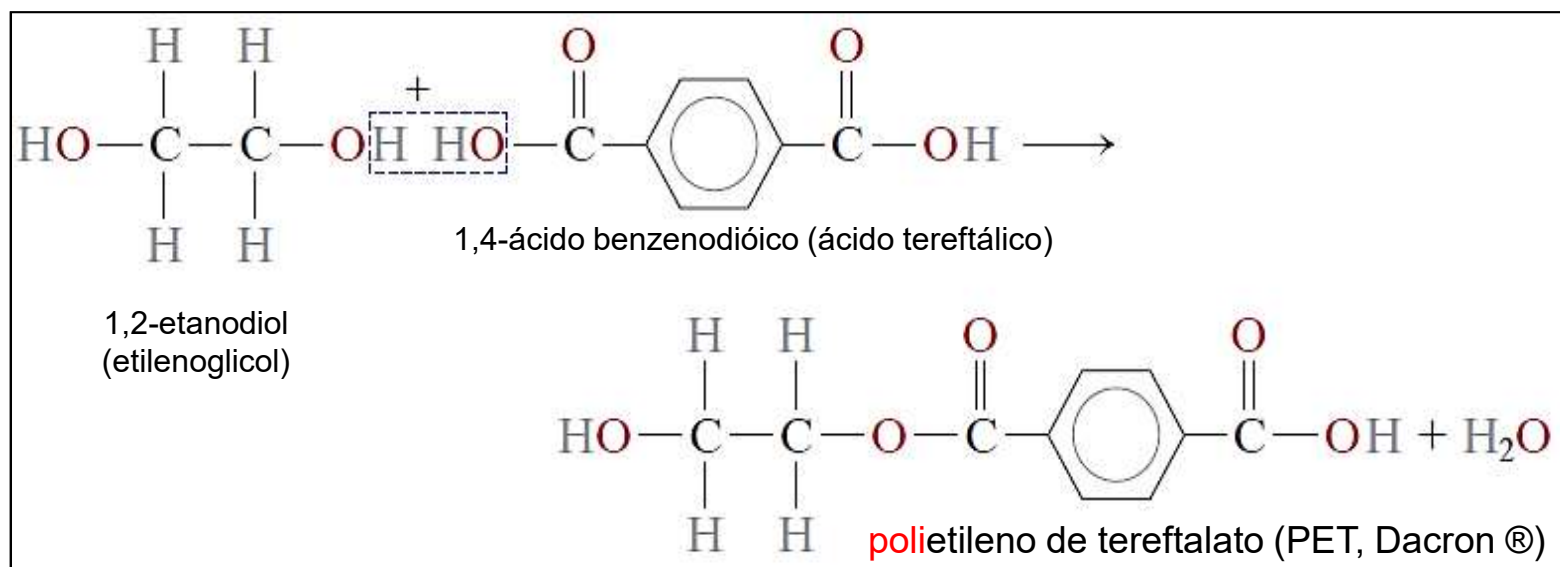


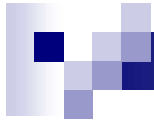
Designação do polímero:

poli(nome do monómero)



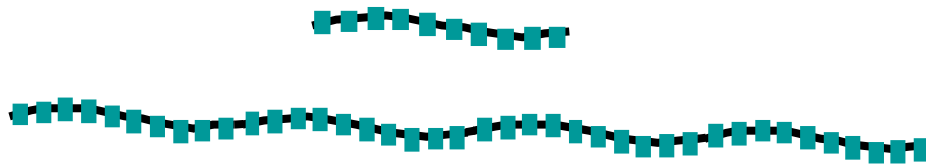
2. Polimerização por condensação: reações sucessivas entre pares de grupos funcionais reativos nos monómeros, com formação de uma segunda molécula, não polimerizável, como subproduto (H_2O ; HCl ; CH_3OH).



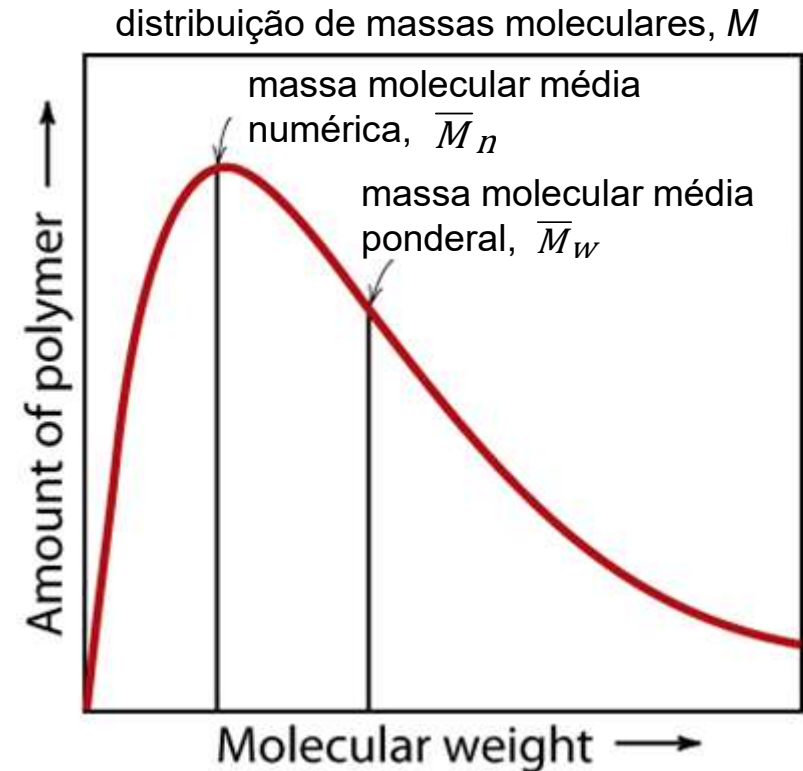


Massa molecular média, \overline{M}_n ; \overline{M}_w

Num polímero nem todas as cadeias têm o mesmo comprimento!



$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i$$
$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i$$



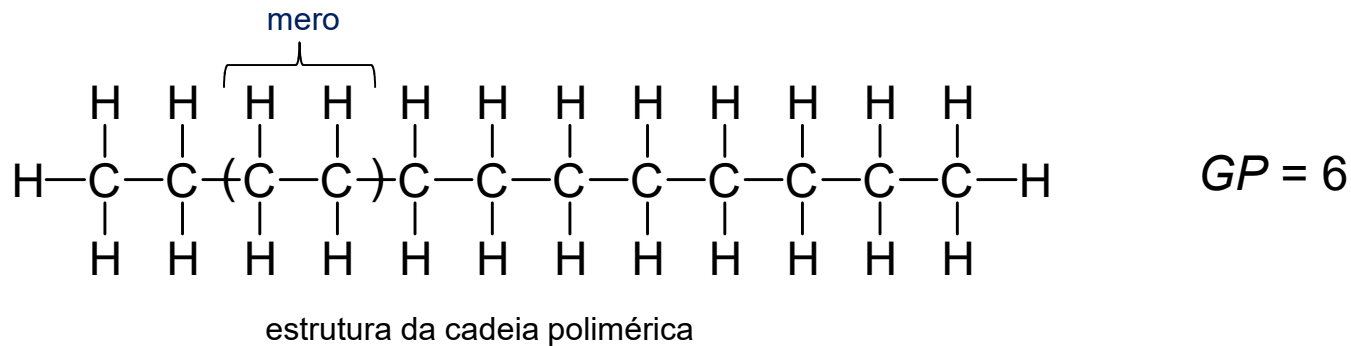
M_i – massa molecular média de cada um dos intervalos de massa molecular

x_i – fração, em número, do material cuja massa molecular se insere num determinado intervalo de massa molecular

w_i – fração, em massa, do material cuja massa molecular se insere num determinado intervalo de massa molecular



Grau de polimerização, GP:

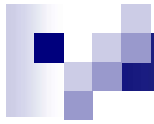


$$\text{grau de polimerização médio (GP)} = \frac{\text{massa molecular média do polímero } (\overline{M}_n)}{\text{massa molecular média do mero } (\overline{m})}$$

Para copolímeros: $\overline{m} = \sum f_i m_i$

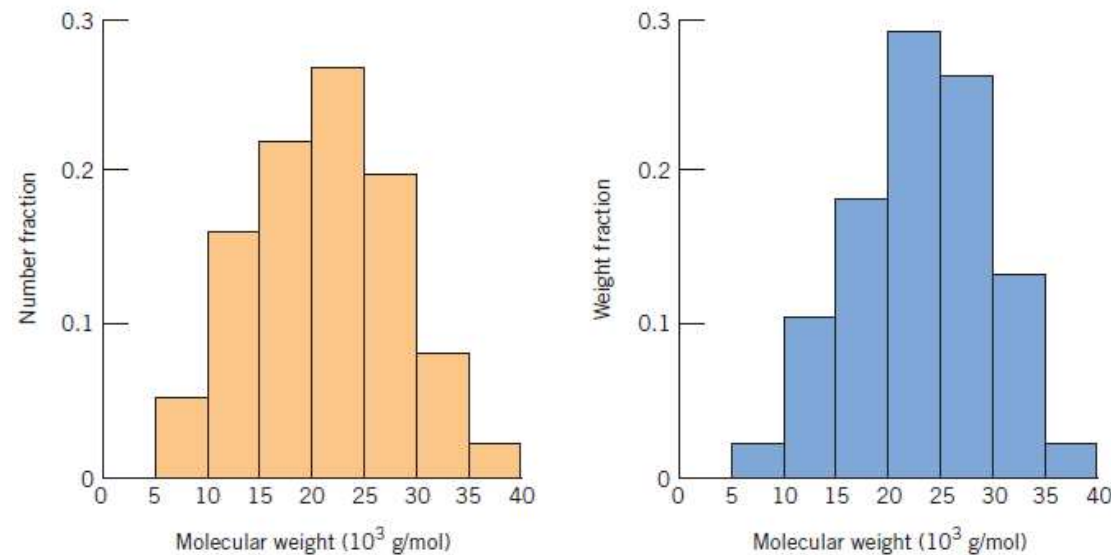
fração da cadeia massa molecular do mero i

O GP médio do polietileno pode variar entre 3500 e 25000 meros!



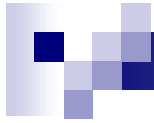
Exemplo

Na figura encontram-se representadas as distribuições das massas moleculares, em número e massa, para o policloreto de vinilo (PVC).

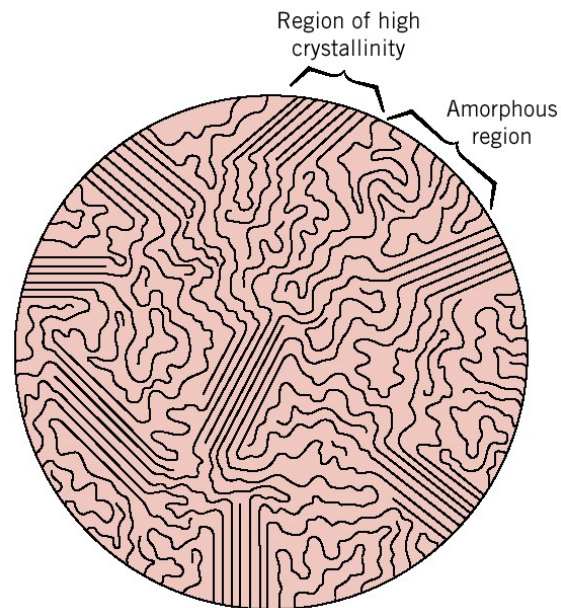


Determinar:

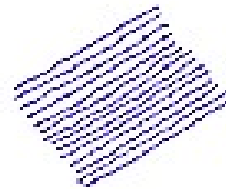
- a) a massa molecular média ponderal;*
- b) a massa molecular média numérica;*
- c) o grau de polimerização.*



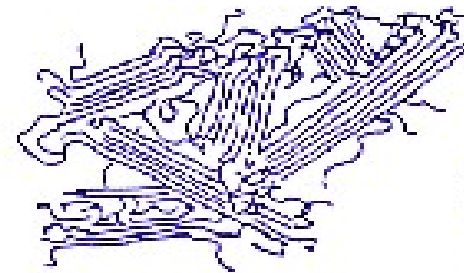
Cristalinidade



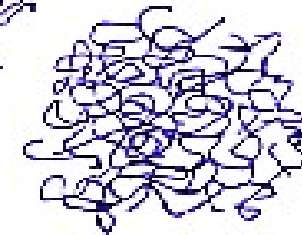
cristalino



semi-cristalino



amorfo

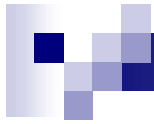


O grau de cristalinidade de um polímero influencia o seu comportamento mecânico



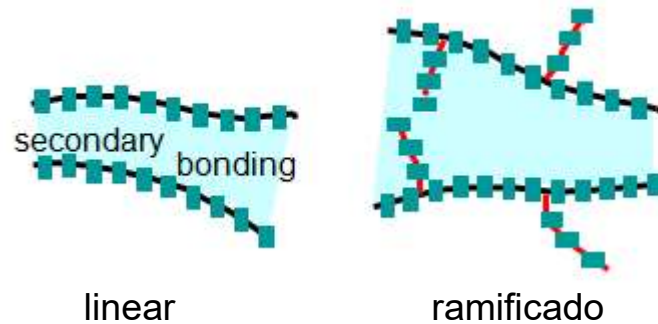
Quanto mais complexa a cadeia, menos cristalino (mais amorfo), mais rígido e mais resistente será o polímero.

O ponto de fusão, a rigidez e a resistência aumentam com o grau de polimerização e com a complexidade da estrutura molecular.

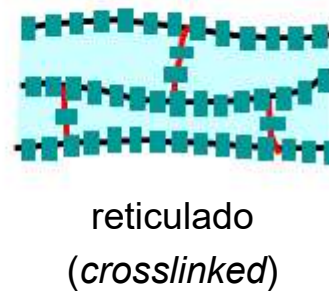


Ligações entre as cadeias

Ligações secundárias



Ligações covalentes



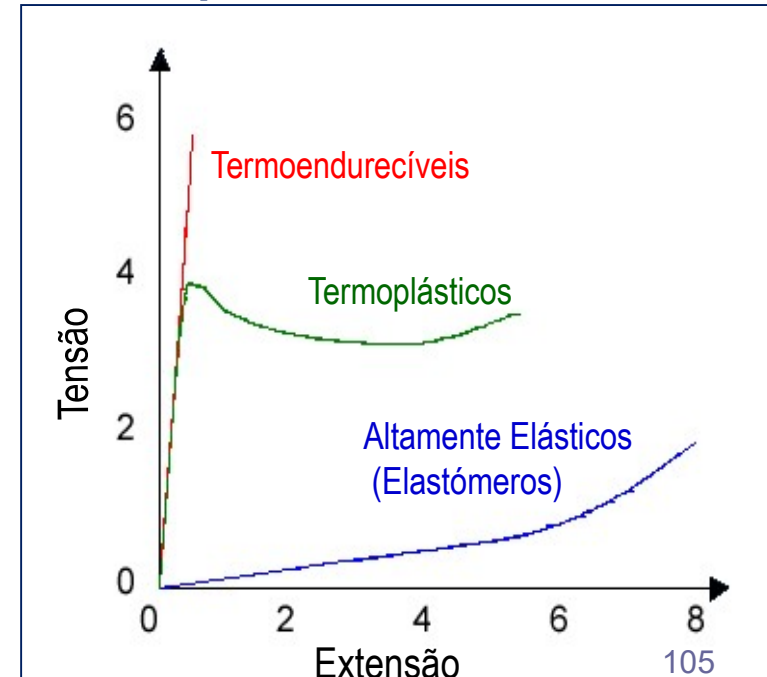
Tipos de materiais poliméricos:

TERMOPLÁSTICOS

**TERMOENDURECÍVEIS
(ou Termofixos)**

ELASTÓMEROS

Comportamento mecânico





TERMOPLÁSTICOS (PVC, PE, PS, PMMA)

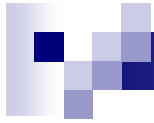
- *deformam-se com o aquecimento; retomam a forma inicial após arrefecimento; facilmente remodelados e reciclados; ligações fracas entre as cadeias (van der Waals);*
- *maioria dos polímeros lineares formados por adição e com alguma ramificação;*
- *são, em geral, menos rígidos, menos resistentes e mais dúcteis.*

TERMOENDURECÍVEIS (resinas epoxídicas, PU's)

- *são duros e não amaciam com o aumento de temperatura;*
- *todos os polímeros formados por condensação e os polímeros lineares com reticulação (cross-linking); ligações covalentes fortes;*
- *são, em geral, mais rígidos, mais resistentes e mais frágeis.*

ELASTÓMEROS (silicone)

- *deformam-se sob a acção de forças; voltam à forma inicial após o seu desaparecimento;*
- *polímeros com pequena reticulação;*
- *grande deformação elástica.*



Algumas propriedades dos polímeros

- ✓ elevada estabilidade em ambiente biológico e não apresentam efeitos cancerígenos;
- ✓ apresentam comportamento semi-cristalino ou amorfo;
- ✓ produzidos sob várias formas (fibras, líquidos viscosos, esferas, etc.);
- ✓ o ponto de fusão, a rigidez e a resistência aumentam com o grau de polimerização e com a complexidade da estrutura molecular;
- ✓ propriedades físicas e mecânicas apropriadas e ajustáveis;
- ✓ possível ligação entre os polímeros sintéticos e polímeros naturais;
- ✓ semelhança com componentes da matriz extra celular (polímeros naturais);
- ✓ hidrofílicos (hidrogéis);
- ✓ biocompatíveis e biodegradáveis (hidrólise, degradação enzimática).