

BC1105 Materiais e Suas Propriedades

3º Quadrimestre de 2016

Materiais Poliméricos

Erika Fernanda Prados
erika.prados@ufabc.edu.br

Materiais Poliméricos

Histórico

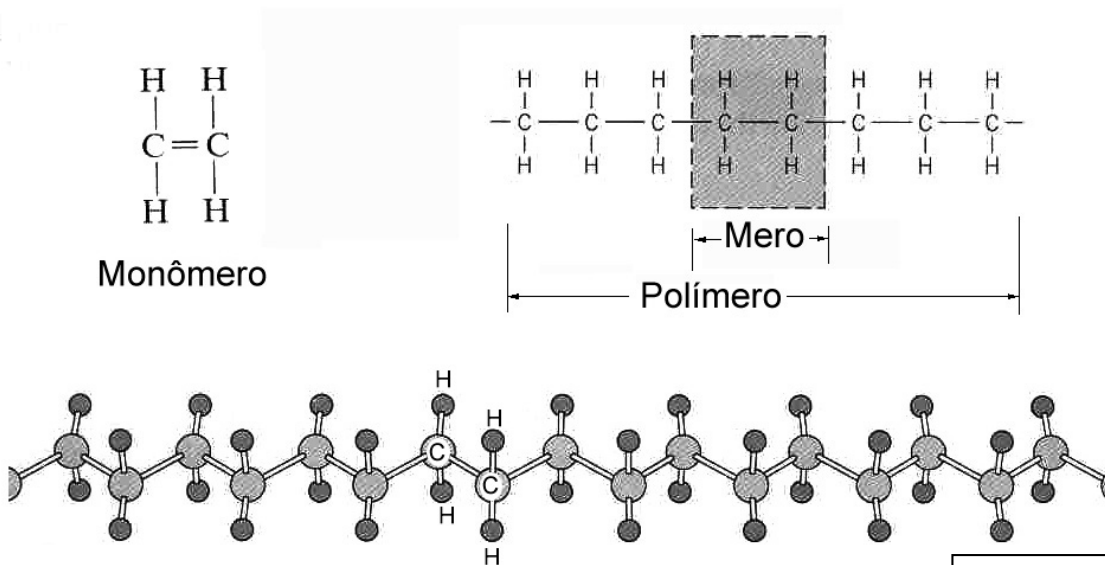
- Polímeros naturais são utilizados desde a antiguidade (couro, lã, madeira, algodão, etc.).
- Em 1849 Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização da borracha natural.
- No início do século XX foram desenvolvidos a celulose modificada, a baquelite (resina fenólica), o poliestireno, etc.
- Em 1920, Staudinger propôs o conceito de macromoléculas (prêmio Nobel de química, 1953).

Rádio de baquelite



Definições

- **Macromoléculas**: moléculas grandes, formadas por, no mínimo, 100 átomos, podendo atingir tamanhos quase ilimitados.
- **Polímeros** – do grego πολυ (poli – muitas) + μέρος (meros – partes), são macromoléculas formadas pela repetição de unidades simples, os **meros**, ou **unidades monoméricas**, ligados covalentemente entre si.
- **Monômeros**: são as moléculas simples que dão origem aos polímeros através de reações de **polimerização**.



Molécula de Polietileno

Definições

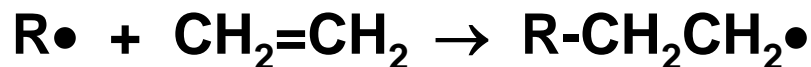
- **Grau de polimerização (n)**: nº de meros em uma molécula de polímero.
- **Oligômero**: polímero com baixo grau de polimerização ($n < 25$).
- **Homopolímero**: polímero composto por apenas um tipo de mero.
- **Copolímero**: polímero composto por mais de um tipo de mero.

Polimerização

Os *monômeros* reagem entre si formando uma longa sequência de *unidades repetitivas* (meros). Os mecanismos de polimerização podem ser classificados em: **poliadição** e **policondensação**.

A **polimerização por adição (em cadeia)** envolve as seguintes etapas (exemplo de polimerização do etileno):

1. **Iniciação**: formação de *sítio reativo* a partir de um iniciador (R) e monômero:



2. **Propagação** da reação a partir dos centros reativos:

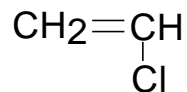
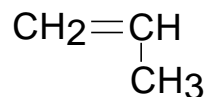
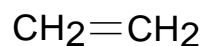
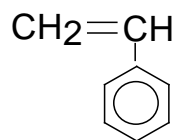
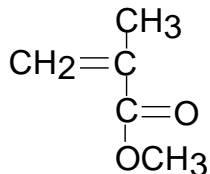


3. **Terminação** da reação:



Polímeros de adição comuns

Monômero



Nomenclatura

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

Estireno
(vinilbenzeno)

Etileno
(eteno)

Propileno
(propeno)

Cloreto de vinila
(cloroeteno)

Polímero

Poli(metacrilato de metila)

Poliestireno

Polietileno

Polipropileno

Poli(cloreto de vinila)

Sigla

PMMA

PS

PE

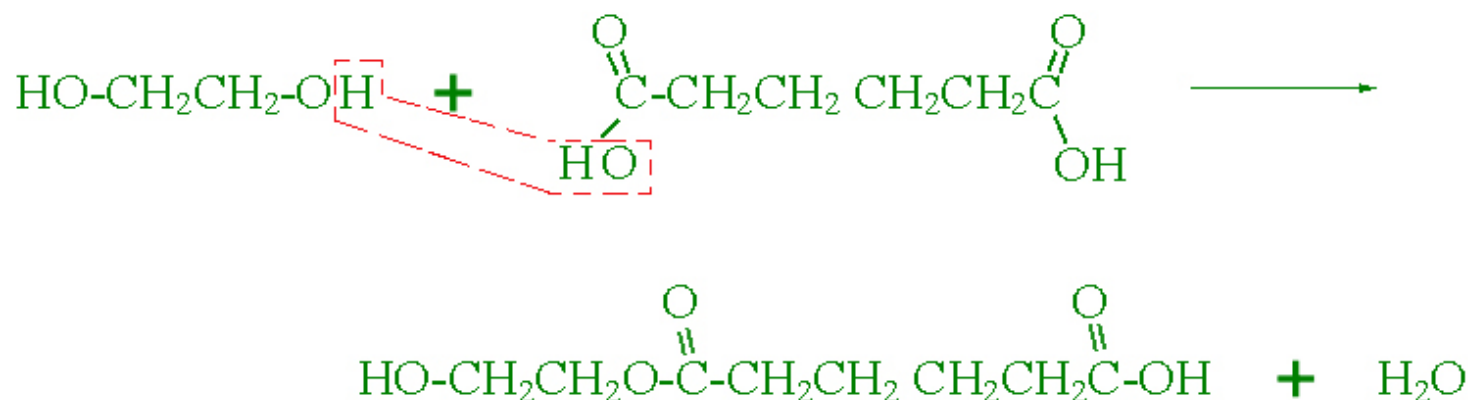
PP

PVC

Polimerização

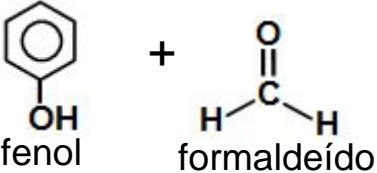
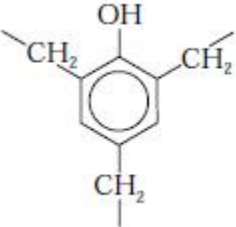
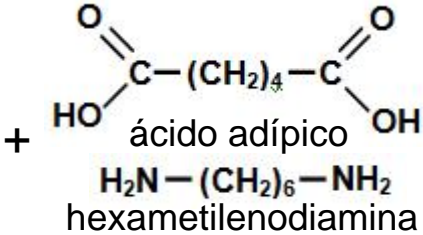
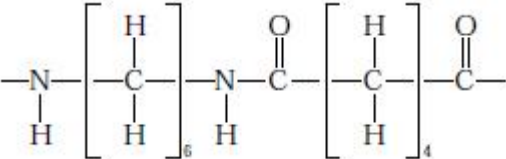
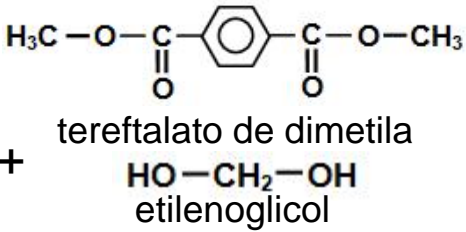
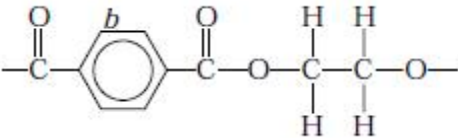
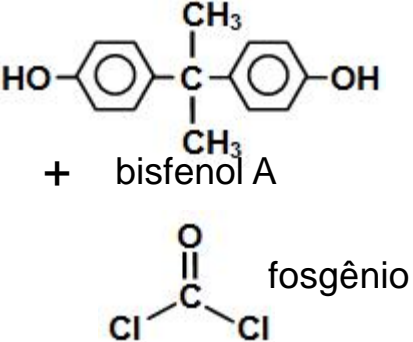
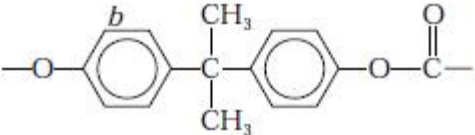
Polimerização por condensação (por etapas): neste processo, as reações químicas intermoleculares ocorrem por etapas, e em geral envolvem mais de um tipo de monômero.

Exemplo: formação de um poliéster (reação entre hidroxila e carboxila)



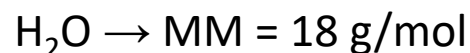
Representação de um passo do processo de polimerização por condensação de um poliéster (este passo se repete sucessivamente, produzindo-se uma molécula linear)

Polímeros de condensação comuns

| Monômeros | Polímero | Estrutura | Sigla |
|--|--|---|--------|
|  <p>fenol + formaldeído</p> | resina de fenol-formaldeído (baquelite) |  | PR |
|  <p>ácido adípico + hexametilenodiamina</p> | poli(hexametileno adipamida) (poliamida-6,6, náilon-6,6) |  | PA-6,6 |
|  <p>tereftalato de dimetila + etilenoglicol</p> | poli(tereftalato de etileno) |  | PET |
|  <p>bisfenol A + fosgênio</p> | polycarbonato |  | PC |

Massa Molar

Moléculas simples: baixa massa molar



Moléculas poliméricas: alta massa molar

$\text{MM} < 1000 \text{ g/mol} \rightarrow$ Oligômero

$1000 < \text{MM} < 10.000 \text{ g/mol} \rightarrow$ Polímero de baixa MM

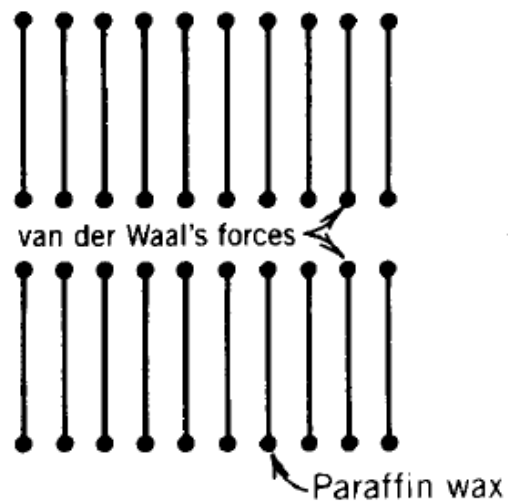
$10.000 < \text{MM} < 100.000 \text{ g/mol} \rightarrow$ Polímero de média MM

$100.000 < \text{MM} < 1.000.000 \text{ g/mol} \rightarrow$ Polímero de alta MM

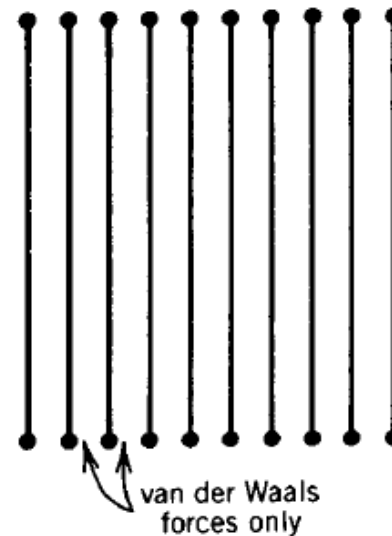
$\text{MM} > 1.000.000 \text{ g/mol} \rightarrow$ Polímero de ultra alta MM

Polímeros comerciais têm MM geralmente entre 15.000 e 500.000 g/mol

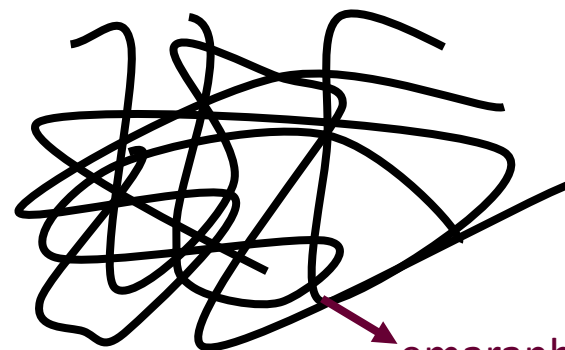
Massa Molar



Increasing
molecular
weight
→



Baixa MM



Alta MM

Distribuição de Massa Molar

- Como a massa molar dos polímeros é muito alta, ela não é bem definida. Existem moléculas de vários tamanhos formando uma distribuição estatística de massas molares.
- A massa molar é geralmente definida por médias:

Massa Molar Numérica Média (M_n)

N_i : número de moléculas do tipo i

M_i : massa molar da molécula do tipo i

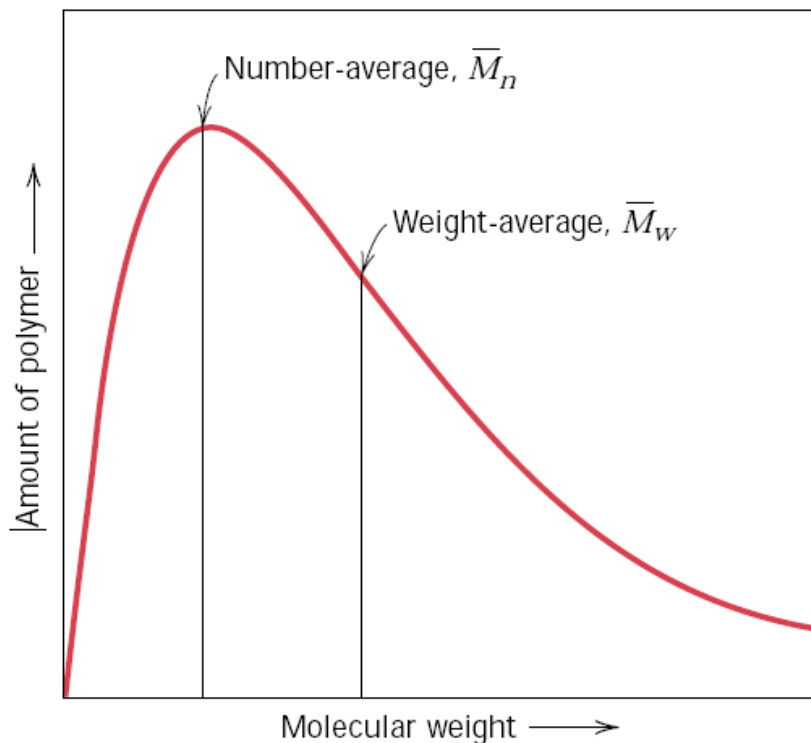
$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Massa Molar Ponderal Média (M_w)


$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}$$


Distribuição de Massa Molar

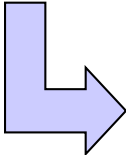
Índice de Polidispersão, (PI, MWD)



$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

$PI > 1$  Polímero
Polidisperso (não-
uniforme)

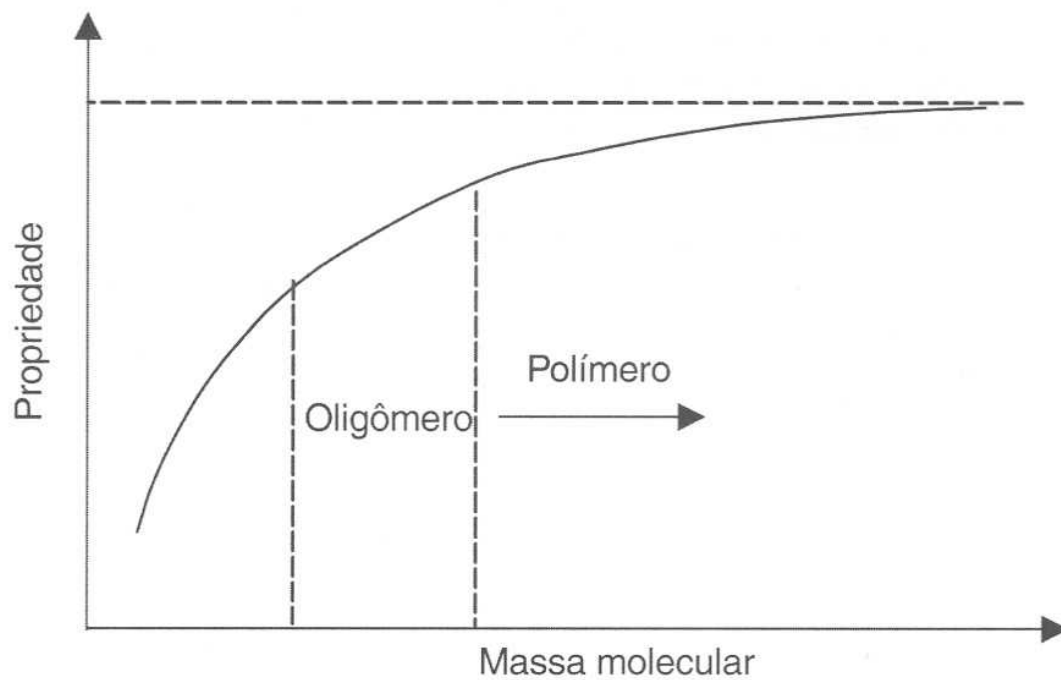
$PI = 1$  Polímero
Monodisperso
(uniforme)

 Todas as moléculas com a
mesma massa molar

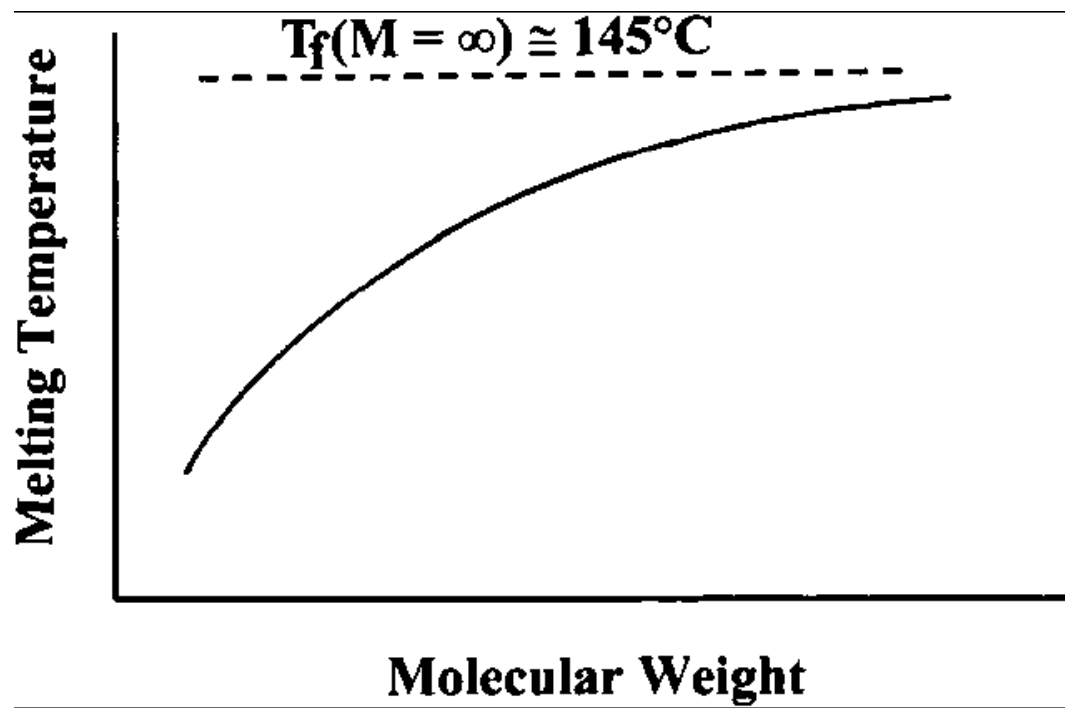
Exercício

- Determine os valores de M_w , M_n e PI para as seguintes amostras de poliestireno e compare os resultados:
 - a) 5 g ($n = 350$) + 20 g ($n = 500$) + 50 g ($n = 1000$) e+ 10 g ($n = 2000$)
 - b) mesma mistura que (a), mas com 1 g de monômero,
 - c) mesma mistura que (a), mas com 10 g de moléculas com $n = 10.000$

Efeito da massa molar nas propriedades



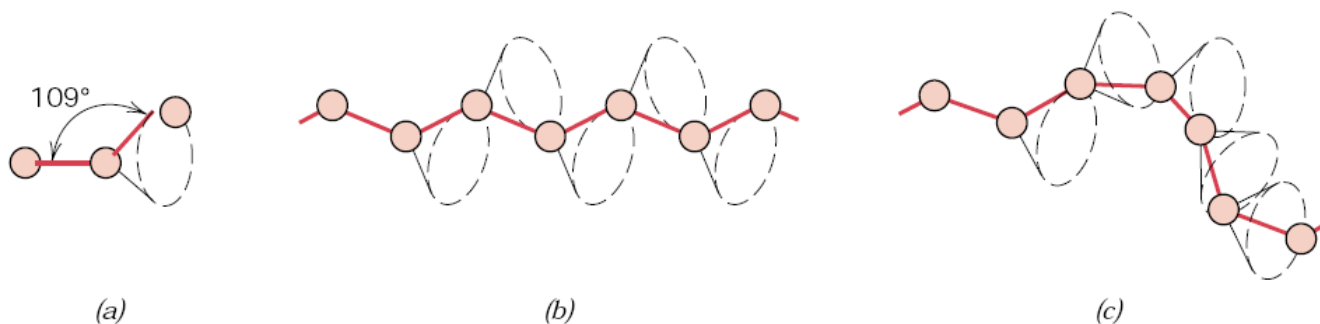
Efeito da massa molar nas propriedades



Relação entre massa molar e temperatura de fusão para a série dos alcanos. Um valor assintótico de cerca de 145°C é atingido para polietilenos lineares de massa molar muito alta.

Estrutura da cadeia polimérica

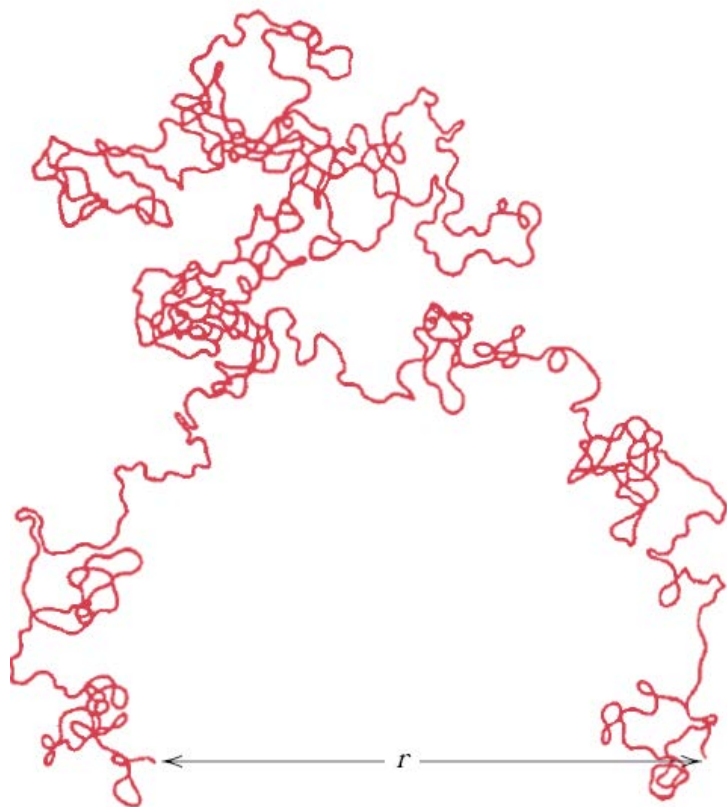
Conformação molecular



- A forma das cadeias de polímeros é influenciada pelo posicionamento dos átomos de carbono da cadeia principal.
- As cadeias simples são capazes de sofrer rotações e torções em três dimensões.

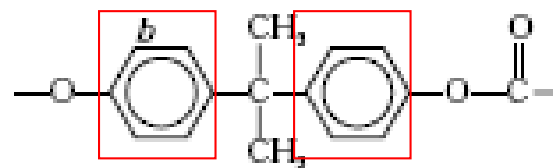
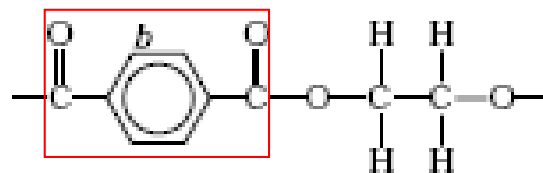
Estrutura da cadeia polimérica

Conformação molecular



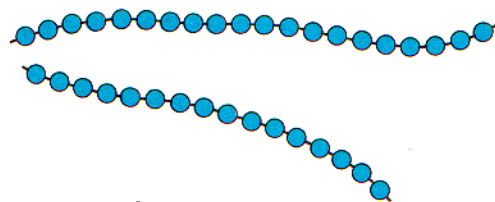
A cadeia polimérica tende a se enovelar

Grupos/Ligações que enrijecem a cadeia

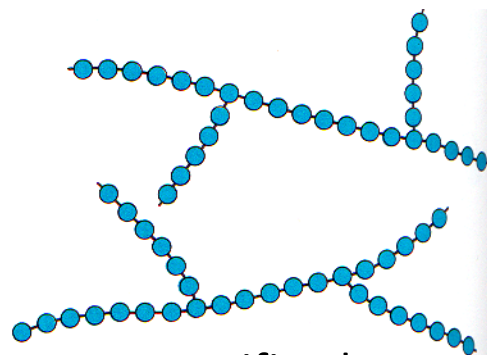


Estrutura da cadeia polimérica

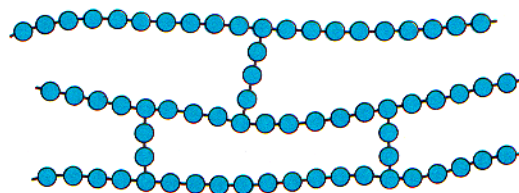
Forma da cadeia



linear

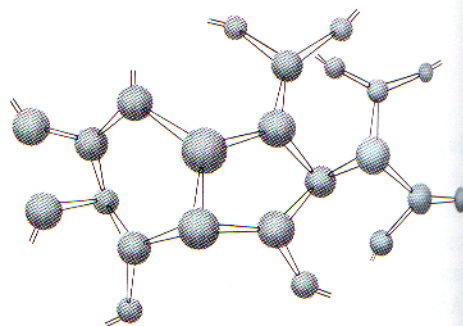


ramificada



com ligações cruzadas

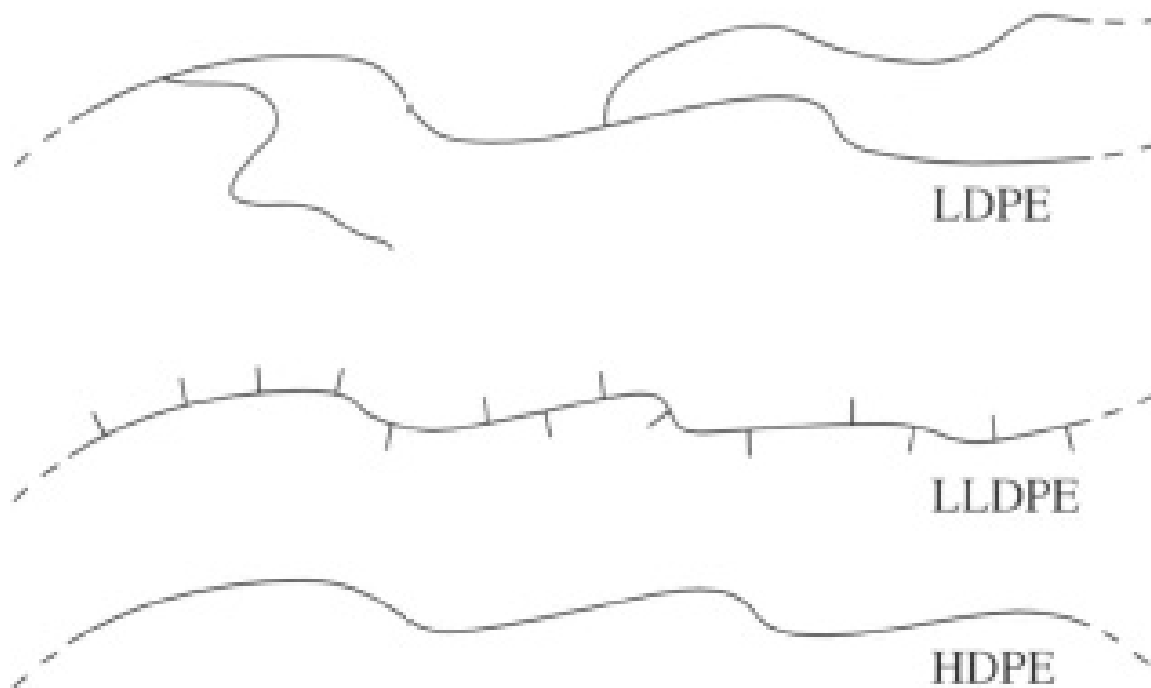
≡



em rede

Estrutura da cadeia polimérica

Formas das cadeias de polietileno



| Polímero | T _m (°C) | ρ (g/cm ³) | Tensão ruptura (MPa) |
|----------|---------------------|------------------------|----------------------|
| PEBD | 110 | 0,92 | 24 |
| PELBD | 120-130 | 0,92-0,94 | 37 |
| PEAD | >130 | 0,94-0,97 | 43 |

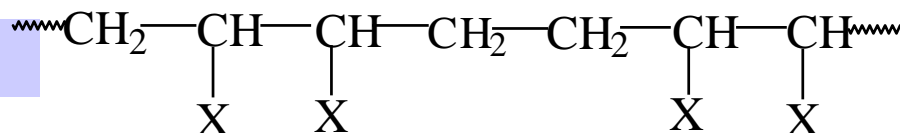
Estrutura da cadeia polimérica

Configuração molecular

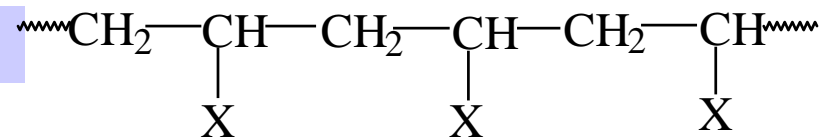
Arranjos de unidades ao longo do eixo de cada cadeia ou posição de átomos que não podem ser alteradas exceto através da quebra

Tipos de Encadeamento

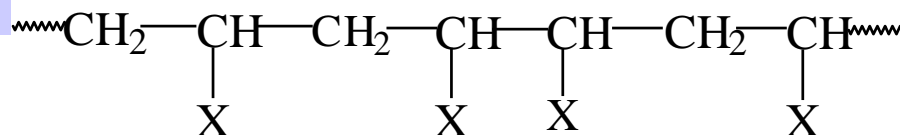
Cabeça-cabeça



Cabeça-cauda



Misto

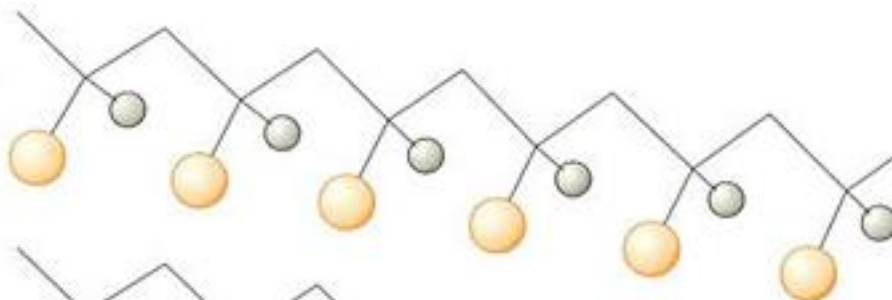


Estrutura da cadeia polimérica

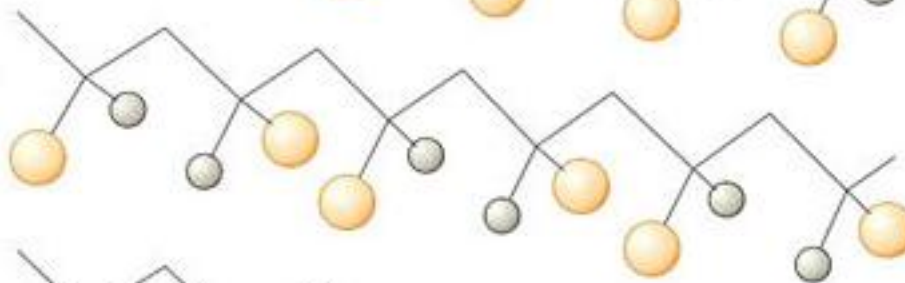
Taticidade

Átomos ligados por encadeamentos do tipo cabeça-cauda

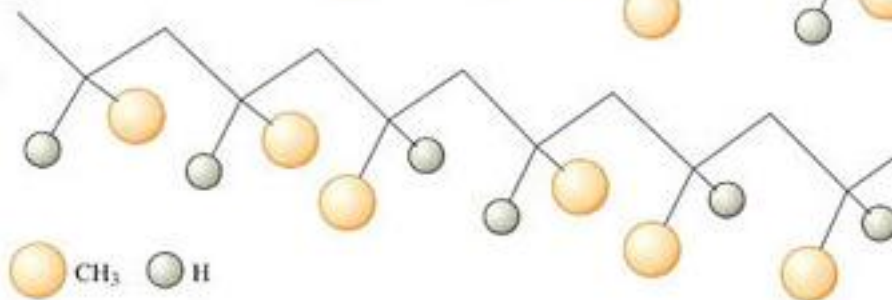
PP isotático



PP sindiotático



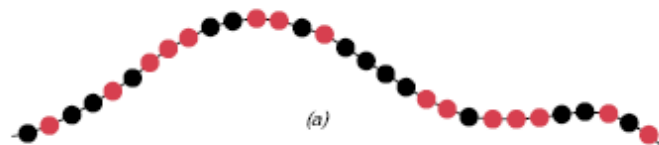
PP atático



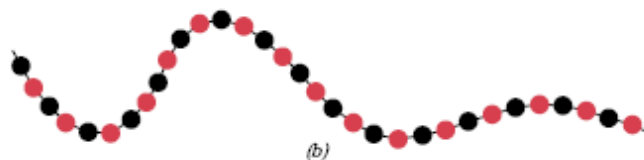
Copolímeros

● mero A

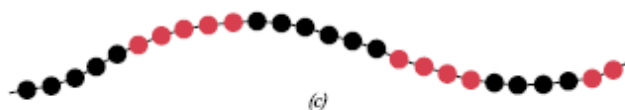
● mero B



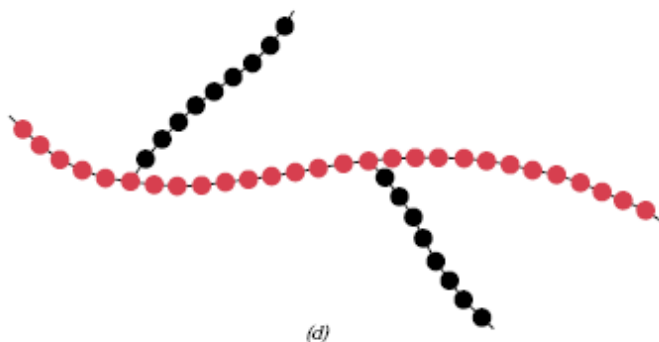
(a) Copolímero aleatório



(b) Copolímero alternado



(c) Copolímero em bloco



(d) Copolímero enxertado ou graftizado

Classificação dos polímeros quanto ao comportamento termomecânico

Termoplásticos: polímeros capazes de serem repetidamente aquecidos/amolecidos e resfriados/endurecidos. São recicláveis.

Estrutura molecular: linear ou ramificada

Exemplos: PE, PP, PS, PA, PET.

Termorrígidos: polímeros que são conformáveis plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação e tornam-se duros, insolúveis e infusíveis.

Estrutura molecular: altamente reticulada

Exemplos: resinas de fenol-formaldeído, melamina-formaldeído, ureia-formaldeído, epóxi, poliéster insaturado .

Elastômeros (borrachas): polímeros que exibem alta elasticidade na temperatura de aplicação, são conformáveis apenas antes da vulcanização

Estrutura molecular: poucas ligações cruzadas

Exemplos: borracha natural (poli(cis-isopreno)), borracha butílica, nitrílica, polibutadieno, policloropreno.

Termofixos



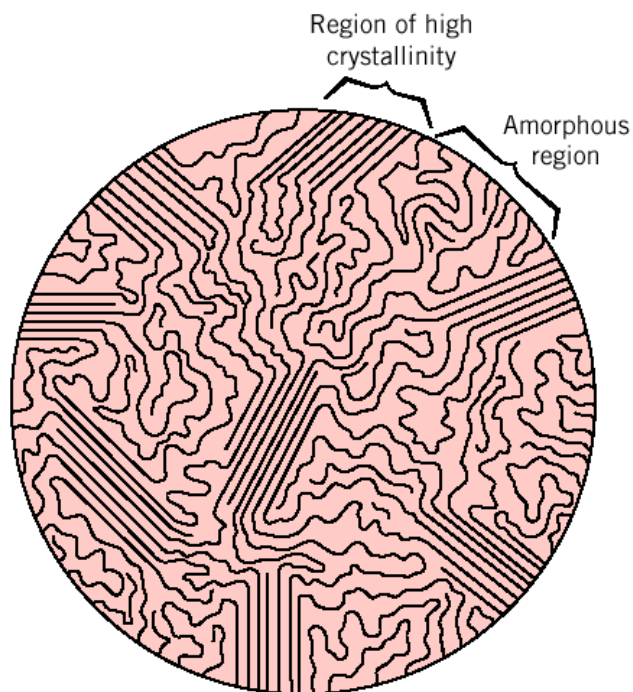
Estado da Matéria Polimérica

Os polímeros em geral são 100% amorfos ou semicristalinos.

Amorfo



Semicristalino

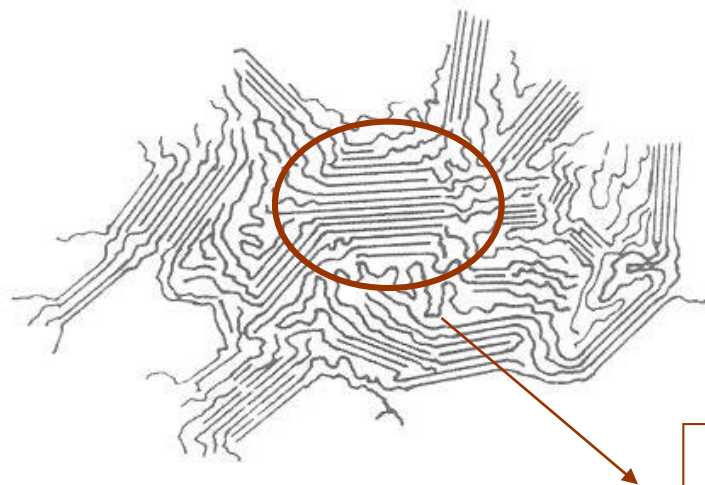


Cristalino



Cristalização de polímeros

Modelo de Micelas Franjadas



-Surgiu na década de 20.

- Polímeros semicristalinos são constituídos de pequenos cristalitos (10 nm) dispersos em uma matriz amorfa.

Cristalitos: constituídos de segmentos moleculares de diferentes cadeias, alinhadas umas as outras.

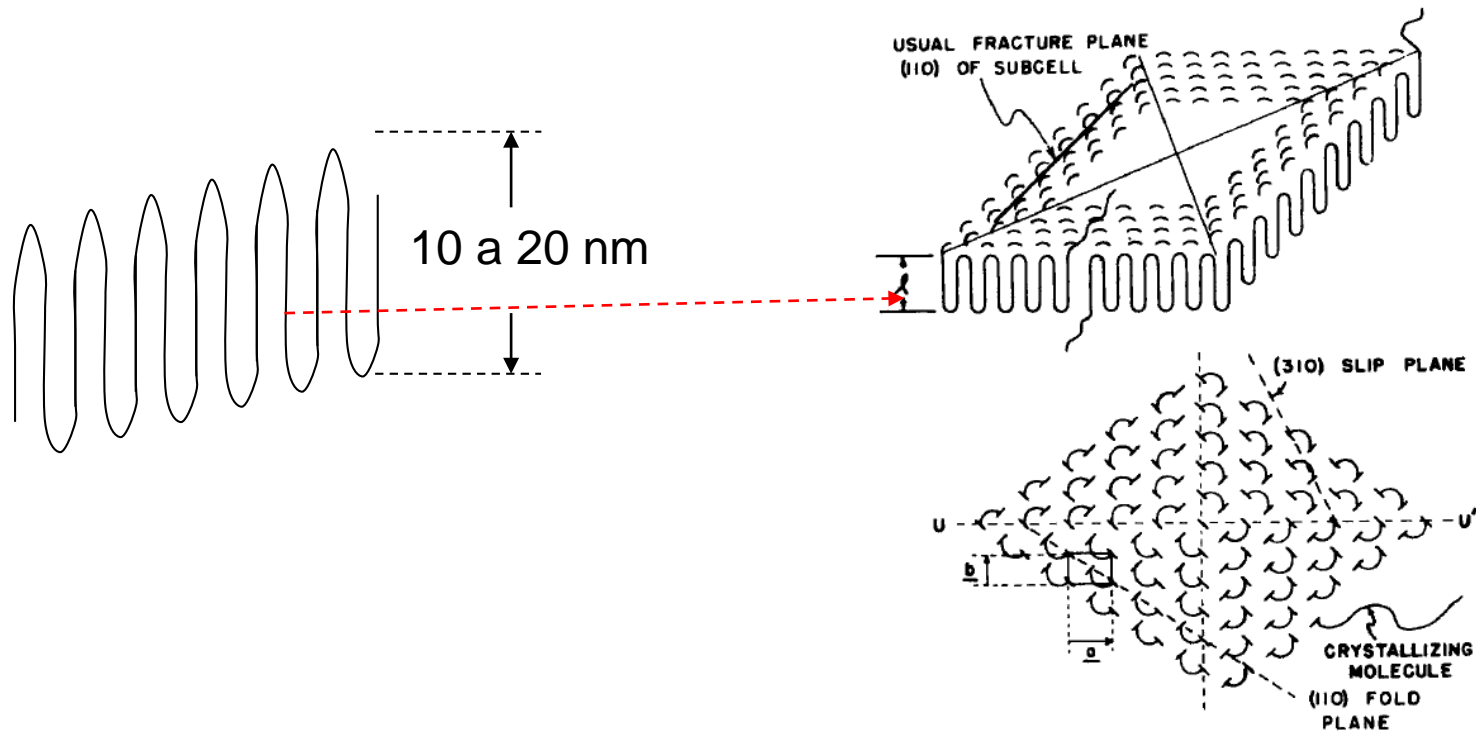
Cristalização de polímeros

Teoria das Cadeias Dobradas

- Surgiu na década de 50: formação de monocristais de polietileno.
- Microscopia eletrônica como placas finas (lamelas - com 10 a 20 nm de espessura).
- Análises de difração de raios X mostraram que as cadeias orientam-se de forma perpendicular.
- Comprimento da cadeia é muito maior que a espessura da lamela - cadeias dobradas

Cristalização de polímeros

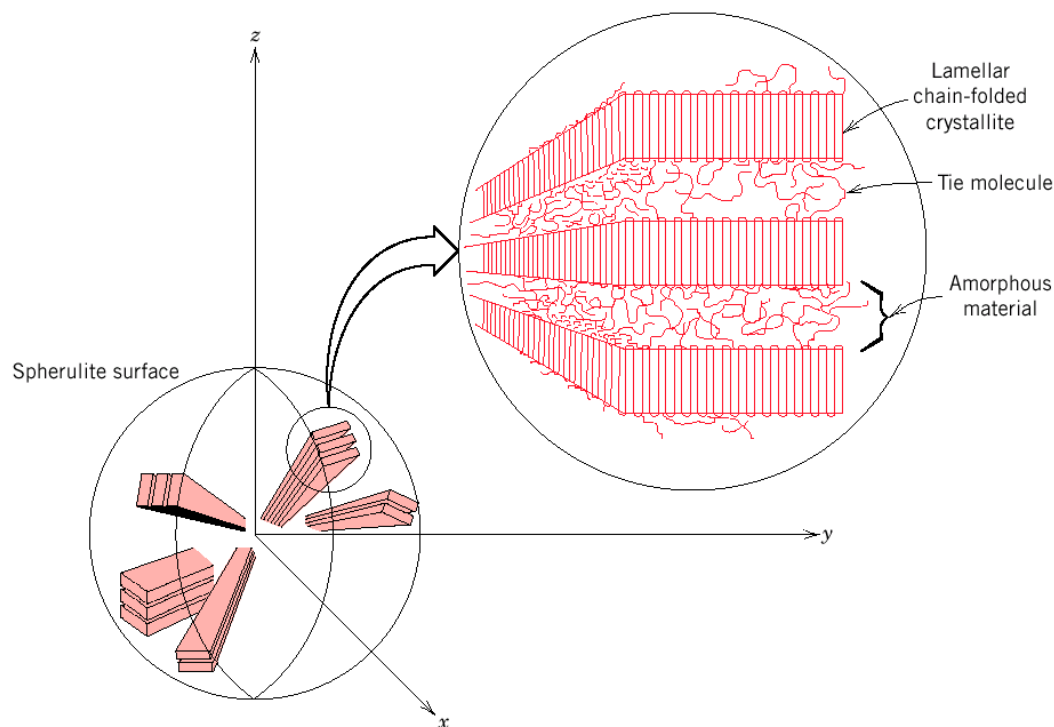
Teoria das Cadeias Dobradas



Cristalização de polímeros

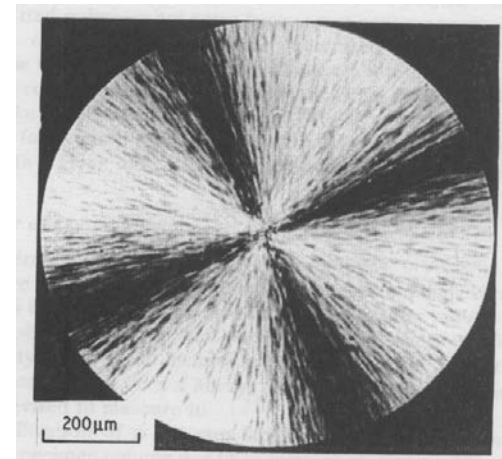
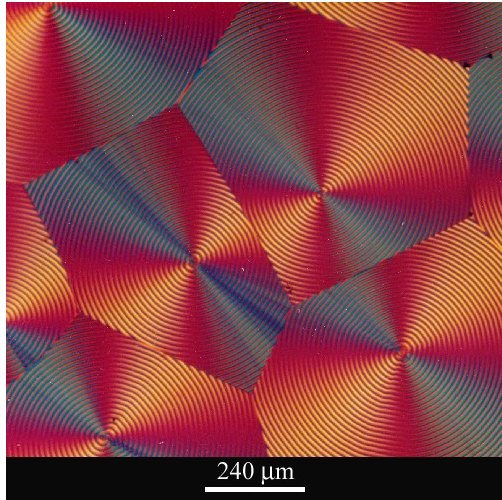
Esferulitos

A estrutura fina dos **esferulitos** é composta por lamelas na forma de feixe que crescem radialmente a partir do núcleo central. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas com o crescimento divergem, torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas.



Cristalização de polímeros

Esferulitos



- Uma mesma cadeia pode participar de mais de um cristalito (lamela): confere boas propriedades mecânicas.
- Material entre as lamelas é amorfo.
- Formação esferulítica: nucleação e crescimento de cristais.

Cristalização de polímeros

Fatores que afetam o grau de cristalinidade de polímeros

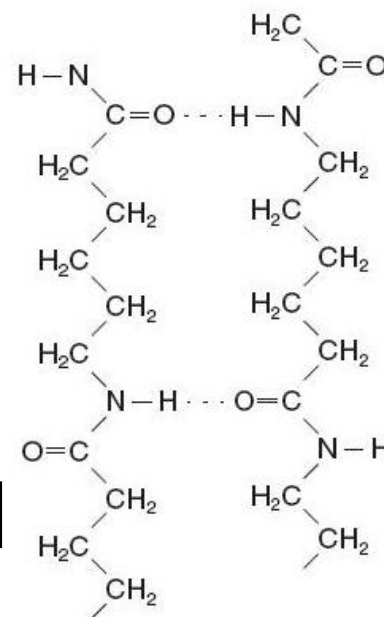
A cristalinidade aumenta com:

- o aumento de forças intermoleculares (ex.: ligações de hidrogênio no náilon);
- a presença de estruturas regulares na cadeia (ex.: polímeros isotáticos e sindiotáticos se cristalizam, atáticos não; copolímeros aleatórios dificilmente se cristalizam);
- o resfriamento lento a partir do fundido (há mais tempo para as cadeias se acomodarem em estruturas regulares);

A cristalinidade diminui com:

- a presença de grupos laterais volumosos;
- a presença de ramificações (ex.: PEAD – até 95% de cristalinidade, PEBD – até 60%)

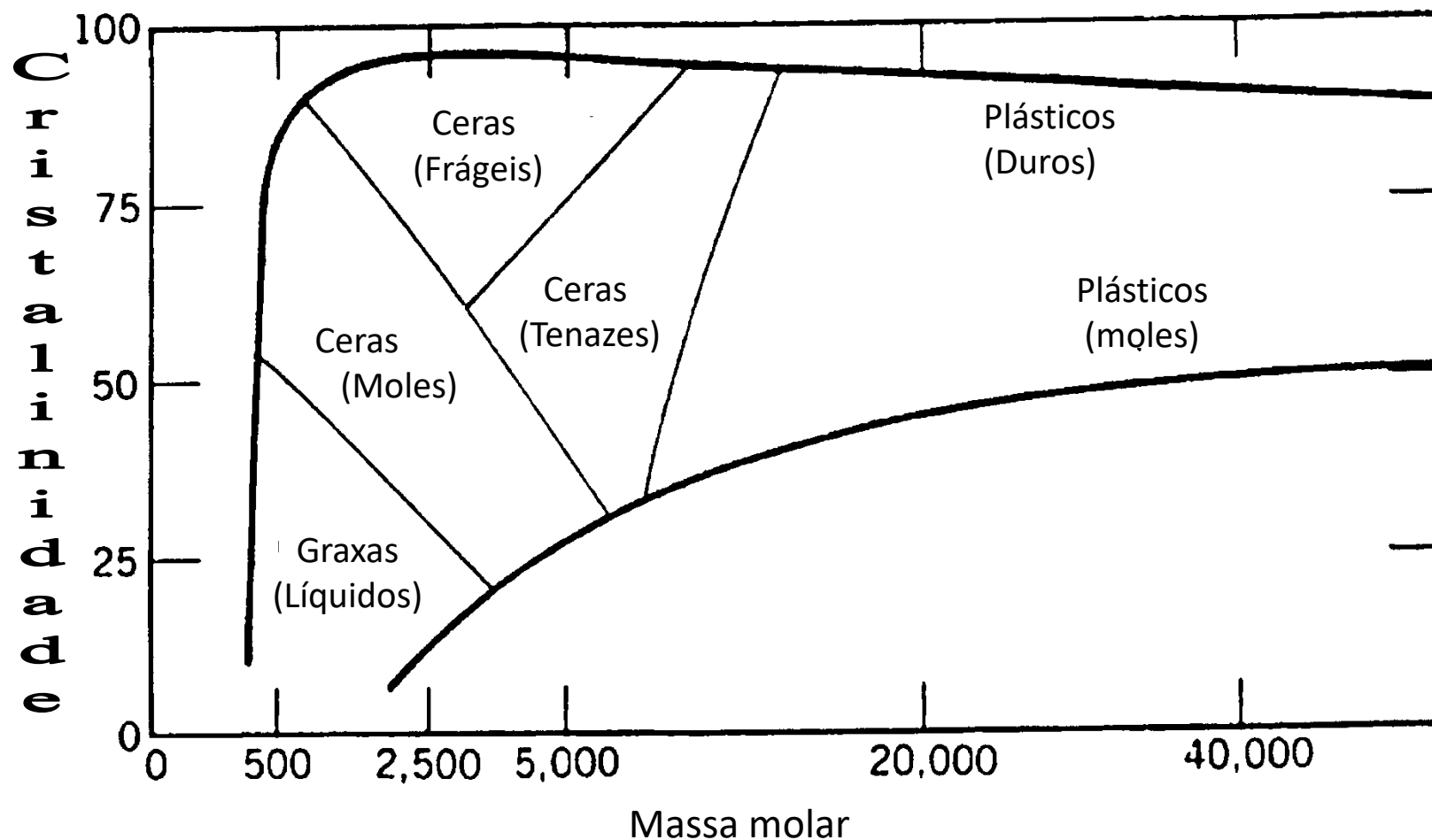
Ligações de hidrogênio na poliamida 6 (náilon 6):



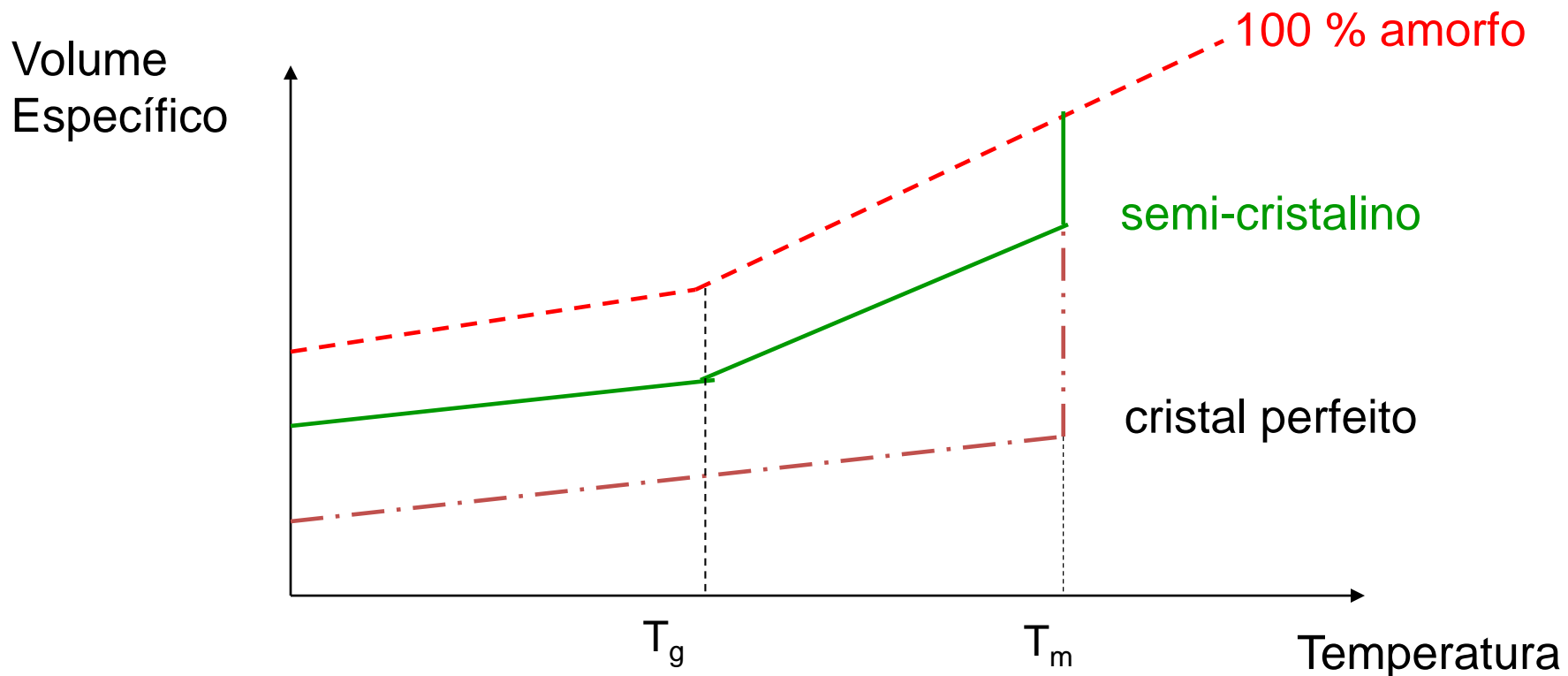
Cristalização de polímeros

Efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas

Série do polietileno:



Transições térmicas



T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão cristalina

Transições térmicas

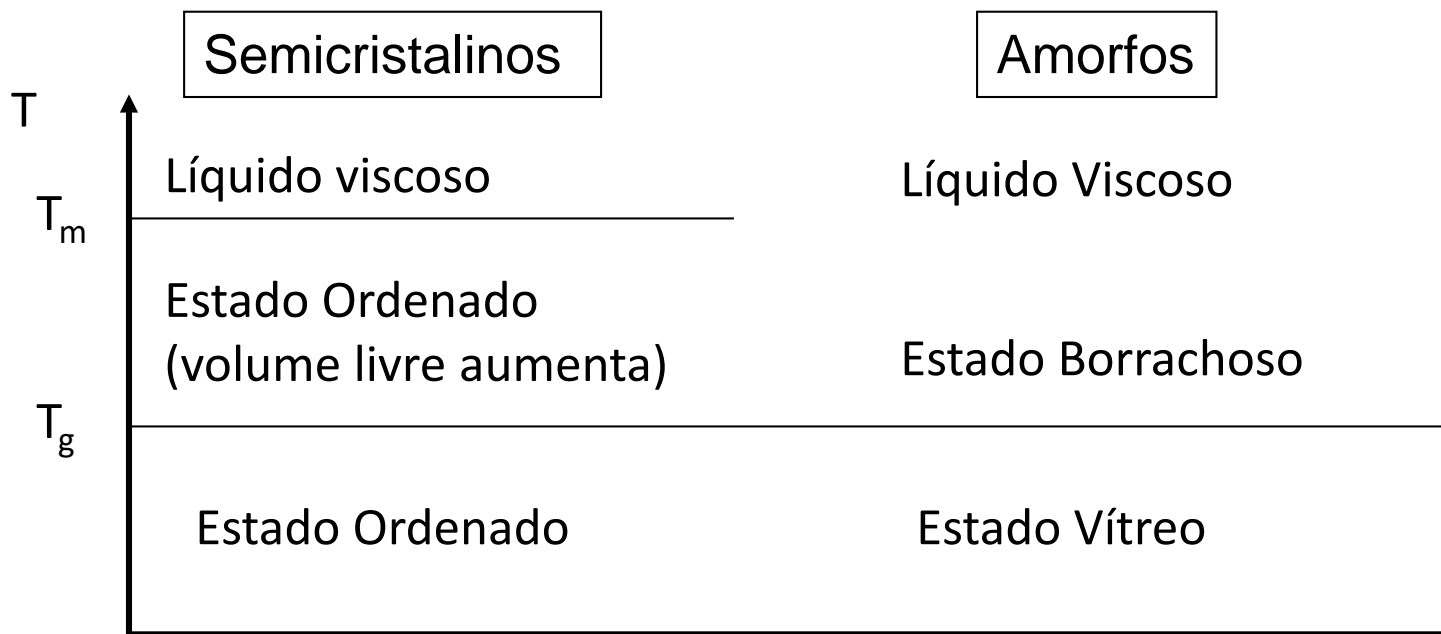
1) Temperatura de transição vítrea (T_g)

- Temperatura média em que as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade (mudanças conformacionais) durante o aquecimento. O polímero passa do comportamento vítreo para o borrachoso.

2) Temperatura de fusão cristalina (T_m)

- Temperatura média que corresponde ao desaparecimento das regiões cristalinas durante o aquecimento → fusão dos cristalitos.

Transições térmicas

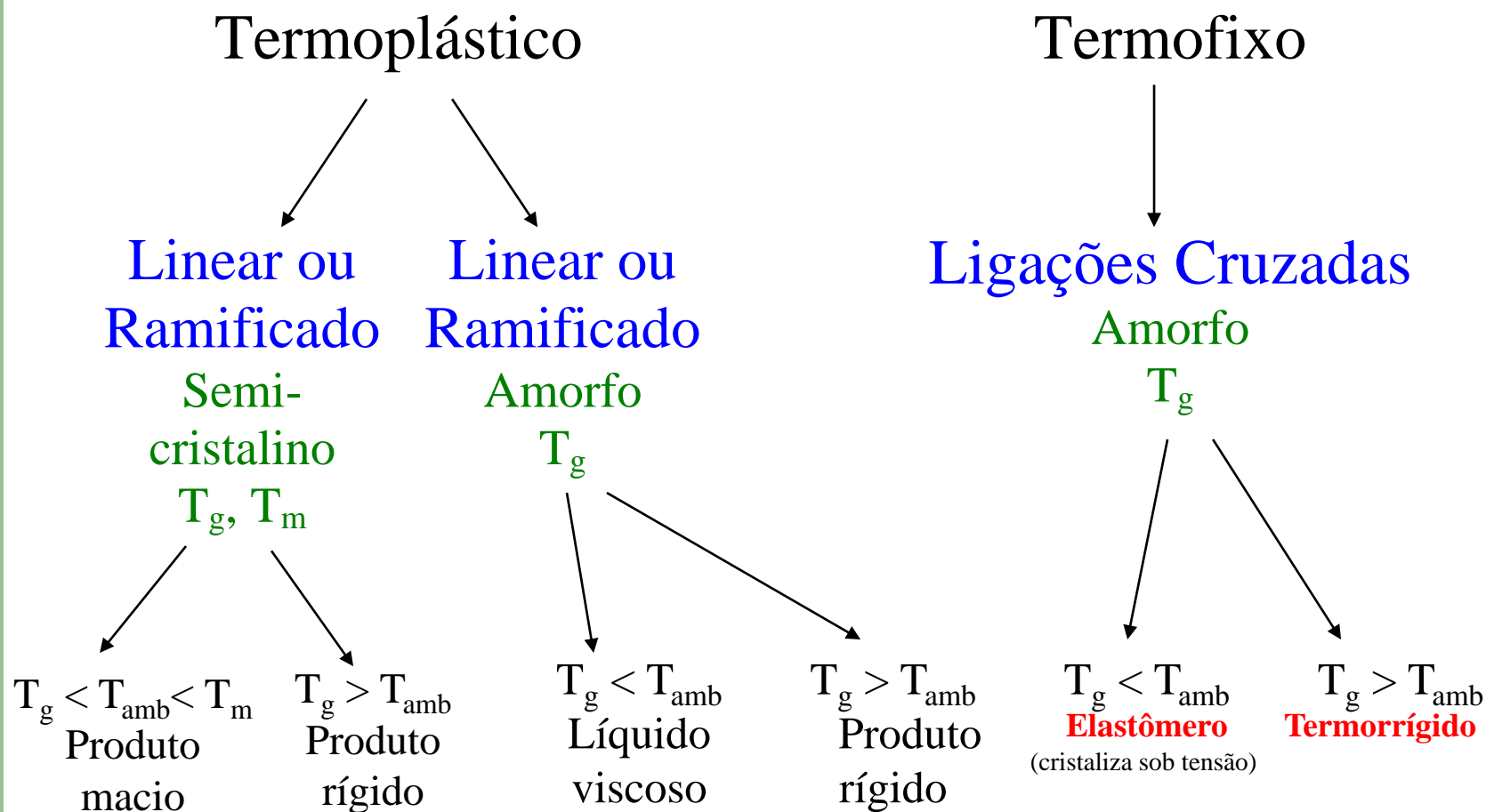


A temperatura de transição vítrea depende da flexibilidade das cadeias e da possibilidade de sofrerem rotação.

Se $T > T_g \rightarrow$ alta mobilidade das cadeias

Se $T < T_g \rightarrow$ baixa mobilidade das cadeias

Transições térmicas

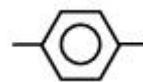


Transições térmicas

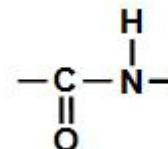
Fatores que afetam a T_g

A T_g aumenta com:

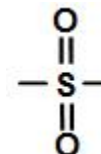
- o aumento de forças intermoleculares, polaridade;
- alta simetria da cadeia;
- grupos laterais volumosos e rígidos (ex.: metila, fenila, etc.);
- o aumento de massa molar (até certo valor, depois fica constante)
- ligações cruzadas;
- grupos endurecedores na cadeia principal:



p-fenileno



amida



sulfona



carbonila

A T_g diminui com:

- grupos laterais flexíveis (grupos longos e lineares – aumentam o volume livre);
- grupos flexíveis na cadeia principal: -C-O-C- -O-Si-O-
- ligações duplas na cadeia principal;
- aditivos (plastificantes)

Transições térmicas

Exemplos de valores de T_g e T_m

| Polímero | $T_g(^{\circ}\text{C})$ | $T_m(^{\circ}\text{C})$ |
|-----------|-------------------------|-------------------------|
| 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 |

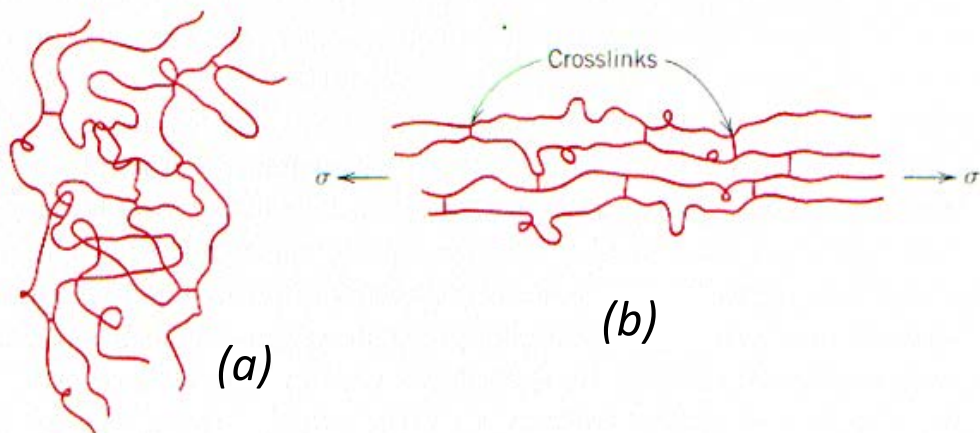
Materiais Poliméricos

Tipos de materiais poliméricos

- **Plásticos** – Compõem a maior parte dos materiais poliméricos. Podem ser termoplásticos ou termofixos, semicristalinos ou amorfos.
- **Elastômeros (borrachas)** – Possuem alta elasticidade e T_g abaixo da temperatura ambiente. Têm poucas ligações cruzadas ou fases diferentes que agem como ligações reversíveis.
- **Fibras** – São feitas por polímeros com alta MM e alto grau de cristalinidade, além de boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica.
- **Revestimentos** – Devem ter a capacidade de formar filmes contínuos, boas propriedades de adesão em superfícies, propriedades reológicas controladas.
- **Filmes** – Devem ter alta massa molar, boa flexibilidade, resistência ao rasgamento e à tração.
- **Espumas** – Formadas pela adição de gases ou de agentes expansores.

Elastômeros

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



Cadeia de moléculas de um elastômero:

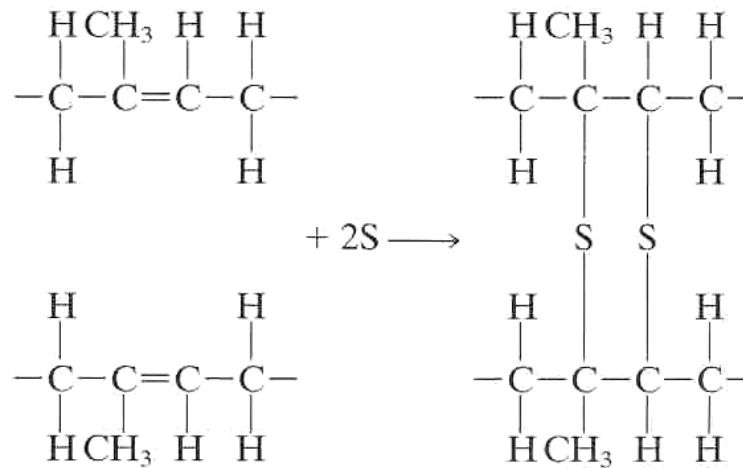
(a) no estado não-deformado (livre de tensões)

(b) deformado elasticamente em resposta a uma tensão σ

- Os elastômeros apresentam baixo módulo de elasticidade que aumenta com a deformação.
- 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).

Elastômeros

- O processo de VULCANIZAÇÃO consiste de reações químicas entre cadeias do elastômero e o enxôfre (ou outro agente), adicionado na proporção de 1 a 5 %, gerando ligações cruzadas entre cadeias conforme esquematizado abaixo:



- 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.

Processamento

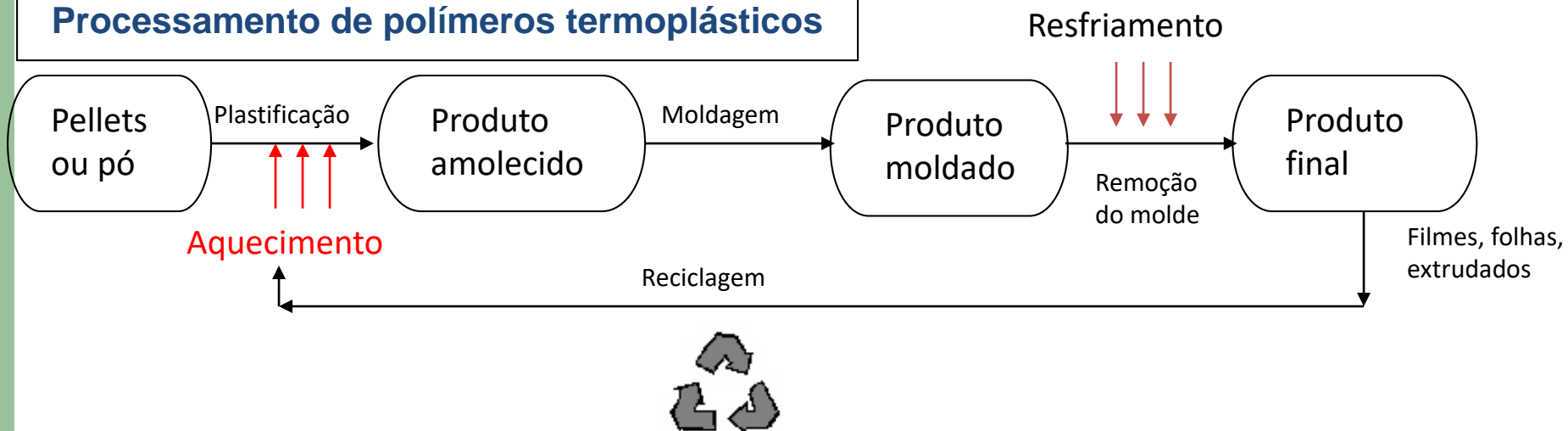
- A técnica usada para o processamento de um polímero depende basicamente:
 - (1) de o material ser termoplástico ou termofixo.
 - (2) da temperatura na qual ele amolece, no caso de material termoplástico.
 - (3) da estabilidade química (resistência à degradação oxidativa e à diminuição da massa molar 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.

Processamento de termofixos

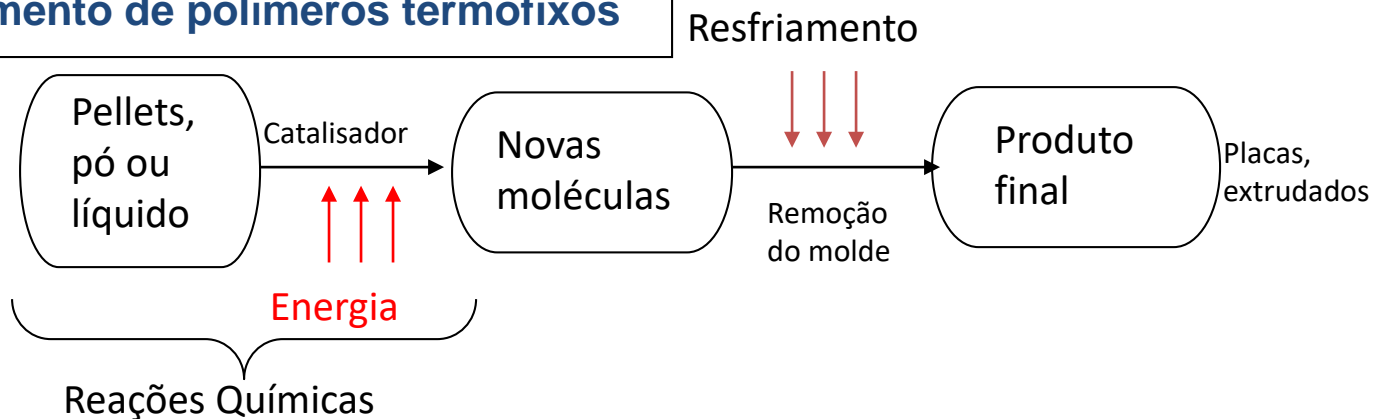
- O processamento dos polímeros termofixos é geralmente feito em duas etapas:
 - (1) Preparação de um polímero linear líquido de baixa massa molar (algumas vezes chamado pré-polímero)
 - (2) Processamento do “pré-polímero” para obter uma peça dura e rígida (curada), geralmente em um molde que tem a forma 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

Processamento de polímeros termoplásticos



Processamento de polímeros termofixos



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

Bibliografia

- Callister, W. D.; “Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais”, Cap. 4.
- Shackelford, J. F.; “Ciência dos Materiais” – 6ª Edição, Cap. 13.
- Sperling, H.; “Introduction to Physical Polymer Science”; 4a edicao, 2005.
- Cowie, J. M. G.; “Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, 2ª Edição, 1991.
- McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B.; “Principles of Polymer Engineering”, 2ª Edição, 1997.