

# RESUMO DO CONTEÚDO DE POLÍMEROS

## DISCIPLINA : QUÍMICA TECNOLÓGICA

PROFA. CAMILA MICHELS

### 1. INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS

**Polímeros** são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas **meros**. O número de meros da cadeia polimérica é denominado **grau de polimerização**.

Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros. Na grande maioria dos polímeros industrializados, o peso molecular se encontra entre  $10^4$  e  $10^6$  muitos deles são considerados materiais de engenharia. Em alguns produtos de origem natural, o peso molecular pode atingir valores muito altos, de  $10^8$  ou mais. Todos os polímeros mostram longos segmentos moleculares, de dimensões entre 100 e 100.000 Å, os quais propiciam **enlaçamentos** e **emaranhamentos**, alterando o espaço vazio entre as cadeias, denominado **volume livre**. Com a elevação da temperatura, aumentam os movimentos desses segmentos, tornando o material mais maleável. Os polímeros de baixo peso molecular são denominados **oligômeros** que vem do Grego significando “poucas partes”, são geralmente produtos viscosos, de peso molecular da ordem de  $10^3$ .

O termo **resina** foi inicialmente aplicado a exsudações de plantas, que se apresentam sob a forma de gotas sólidas ou como líquidos muito viscosos, de cor amarelada, transparentes, encontradas no tronco de árvores como o pinheiro, o cajueiro, a mangueira, etc. São materiais solúveis e fusíveis, de peso molecular intermediário a alto, que amolecem gradualmente por aquecimento e são insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos. Por assimilação, esse termo é também empregado para designar os polímeros sintéticos que, quando aquecidos, amolecem e

apresentam o mesmo tipo de comportamento. Por exemplo, o polietileno, o poliestireno e outros polímeros podem ser incluídos entre as *resinas sintéticas*.

Monômeros são compostos químicos suscetíveis de reagir para formar polímeros. A composição centesimal do polímero pode ser quase a mesma dos monômeros, ou um pouco diferente, dependendo do tipo de reação que promoveu a interligação dos “meros” para formar a cadeia polimérica. A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização.

A polimerização dos polímeros pode ser efetuada por diversas técnicas e processos distintos, onde os mais comuns são: polimerização por adição e polimerização por condensação. Os polímeros podem ser classificados de diferentes maneiras, depende do objetivo de quem os classifica. As formas mais comuns de classificação são: a partir do ponto de vista de sua estrutura química, do método de preparação, das características tecnológicas e do comportamento mecânico.

Os plásticos, são materiais sintéticos ou derivados de substância naturais, geralmente orgânicas, obtidas, atualmente, em sua maioria, a partir dos derivados de petróleo. Os materiais plásticos são utilizados em grande escala em diversas áreas da indústria e, é comum observar que peças inicialmente produzidas com outros materiais, particularmente metal, vidro ou madeira, têm sido substituídos por outras de plásticos. Esta expansão se deve, principalmente, pelas suas principais características, que são: baixo custo, peso reduzido, elevada resistência, variação de formas e cores, além de apresentar, muitas vezes, um desempenho superior ao do material antes utilizado.

Os plásticos são feitos a partir do petróleo que é uma matéria-prima rica em carbono. Combinam-se vários tipos de monômeros de maneiras diferentes para fazer uma variedade quase infinita de plásticos com propriedades químicas diferentes. A maioria dos plásticos é quimicamente inerte e incapaz de sofrer reações químicas com outras substâncias. Pode-se armazenar álcool, sabão, água, ácido ou gasolina em um recipiente plástico sem dissolvê-lo. O plástico pode ser moldado em uma variedade quase infinita de formatos e pode ser encontrado em brinquedos, xícaras, garrafas, utensílios, fios, carros, e até nos alimentos e medicamentos. Um de seus mais importantes fatores, depende das características tecnológicas, e é o fato destes se classificarem em Termoplásticos e Termofixos.

Como mencionado, o polímero pode ser constituído por diferentes meros. Se o polímero tem um só tipo de mero que se repete é chamado homopolímero, se dois ou mais meros diferentes aparecerem na cadeia, é chamado copolímero.

## 2. NOMENCLATURAS

As normais internacionais publicadas pela IUPAC indicam que o princípio geral para nomear os polímeros é utilizar o prefixo *poli-*, seguindo da unidade estrutural repetitiva que define ao polímero, escrita entre parênteses.

Exemplo; *Poli (tio-1,4-fenileno)*

As normas da IUPAC são geralmente utilizadas para nomear os polímeros de estrutura complexa, uma vez que permitem identificá-los sem produzir ambiguidades nas bases de dados de artigos científicos. Porém não costumam ser usadas para polímeros de estrutura mais simples e de uso comum, principalmente porque esses polímeros foram inventados antes de se publicassem as primeiras normas da IUPAC, 1952, e por isso seus nomes tradicionais já haviam sido popularizados.

Os polímeros de uso comum são denominados das seguintes maneiras;

- a) Prefixo *poli-* seguido do monômero de onde obtém o polímero. Esta convenção é distinta da convenção da IUPAC porque o monômero nem sempre coincide com a unidade estrutural repetitiva, e utiliza uma denominação sem uso de parênteses e, em muitos casos, seguindo uma nomenclatura “tradicional”.

Exemplo: *polietileno* em vez de “poli (eteno)”

*Poliestireno* em vez de “poli (1-feniletano)”

- b) Para copolímeros, costumam-se listar simplesmente os monômeros que os formam, precedidos da palavra "goma", se é um elastômero, ou "resina", se é um plástico.

Exemplos: acrilonitrila butadieno estireno; goma estireno-butadieno; resina fenol-formaldeído.

É frequente também o uso de marcas comerciais como sinônimos de polímeros, independentemente da empresa que o fabrique. Exemplos: *Nylon* para poliamida, *Teflon* para politetrafluoretileno, *Neopreno* para poli cloropreno, *Isopor* para poliestireno.

A IUPAC reconhece que os nomes tradicionais estão firmemente fixados por seu uso e não pretende aboli-los, apenas reduzindo-os gradativamente em suas utilizações nas publicações científicas.

### 3. CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

Além dos polímeros clássicos produzidos e comercializados há alguns anos, a cada dia, novos polímeros surgem oriundos das pesquisas científicas e tecnológicas desenvolvidas em todo o mundo. Logo, devido à grande variedade de materiais poliméricos existentes, torna-se necessário selecioná-los em grupos que possuam características comuns, que facilitem a compreensão e estudo das propriedades desses materiais. Portanto, com este objetivo, os polímeros foram classificados de acordo com suas estruturas químicas, tipo de monômeros, solubilidade, comportamentos mecânicos, tipos de aplicações e escala de produção, etc. A seguir, um resumo dessas classificações é apresentado no Quadro 1:

Quadro 1 - Classificação dos polímeros.

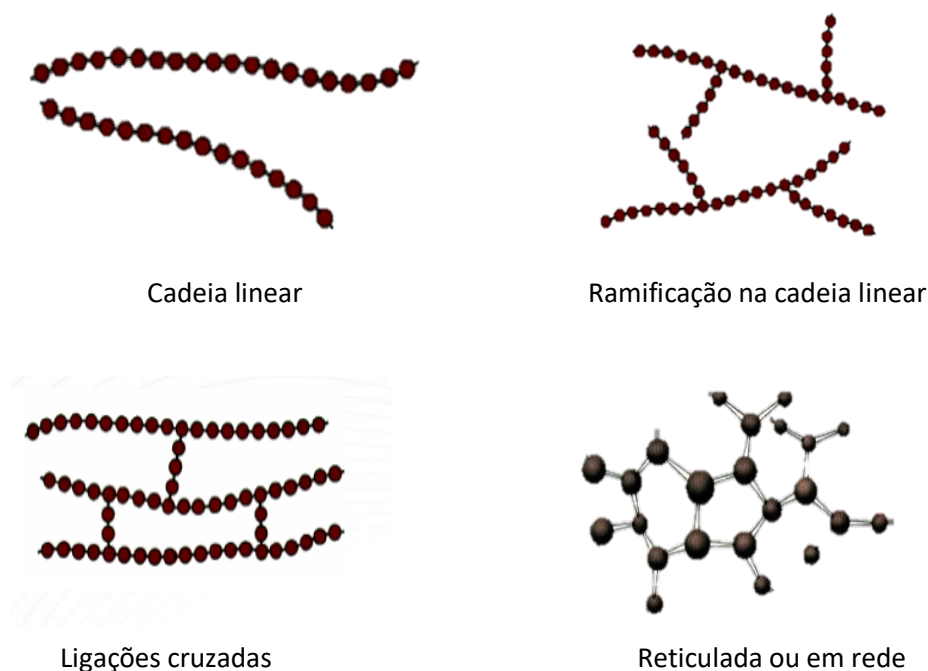
<b>Critério</b>	<b>Classe do polímero</b>
<b>Origem do polímero</b>	*Natural *Sintético
<b>Número de monômeros</b>	*Homopolímeros *Copolímeros
<b>Método de preparação do</b>	*Polímero de adição

<b>polímero</b>	*Polímero de condensação *Modificação de outro polímero
<b>Estrutura química da cadeia polimérica</b>	*Poli hidrocarboneto *Poliamida *Poliéster, etc.
<b>Encadeamento da cadeia polimérica</b>	*Sequência cabeça-cauda *Sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda
<b>Configuração dos átomos da cadeia polimérica</b>	*Sequência <i>cis</i> *Sequência <i>trans</i>
<b>Taticidade da cadeia polimérica</b>	*Isotático *Sindiotático *Atático
<b>Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero</b>	*Termoplástico *Termorrígido
<b>Comportamento mecânico do polímero</b>	*Borracha ou elastômero *Plástico *Fibra

Fonte: Introdução a Polímeros; Mano e Mendes; Ed. Bluncher 1999.

As classificações mais comuns envolvem a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico. Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, estas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, etc. Os polímeros podem apresentar várias formas de cadeias moleculares, devido ao modo como os monômeros se ligam uns aos outros. Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações (polímeros lineares) ou podem apresentar ramificações, cujo grau de complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então o que se denomina de polímeros com ligações cruzadas ou polímero tridimensional.

Figura 1 - Quanto ao tipo de cadeia polimérica



Fonte: Introdução a Polímeros; Mano e Mendes; Ed. Bluncher 1999.

Quanto ao método de preparação, são divididos, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subproduto, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H<sub>2</sub>O, KCl.

- Polímeros de adição: formados a partir de um único monômero, através de uma reação de adição. As substâncias usadas na geração de polímeros manifestam de forma obrigatória uma ligação dupla entre os carbonos. Ao momento que ocorre

a polimerização, acontece a quebra da ligação  $\pi$  e também a geração de duas novas ligações simples.

- Polímeros de condensação: são gerados pela reação entre dois monômeros diferentes através de uma reação de condensação. Nessa reação ocorre a eliminação de outra molécula, geralmente a água. Nessa modalidade de polimerização, os monômeros não necessitam demonstrar ligações duplas por meio dos carbonos, no entanto, é extremamente necessária a presença de dois tipos de grupos funcionais distintos.

Os copolímeros cujas unidades químicas não seguem qualquer sequência, dispendo-se ao acaso, são chamados copolímeros aleatórios ou randômicos; podem ser ou não polímeros estatísticos. No outro extremo, quando há perfeita regularidade de sequência, dispendo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado, são chamados de copolímeros alternados. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências de unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco. No caso particular de esses blocos existirem com ramificações poliméricas, partindo do esqueleto principal da macromolécula, o copolímero é dito graftizado ou enxertado. O Quadro 2 resume esses conceitos.

Quadro 2 - Cadeia macromoleculares em homopolímeros e copolímeros

Monômero	Polímero		Representação
A	Homopolímero		---A – A – A – A – A---
B	Homopolímero		---B – B – B – B – B---
A + B	Copolímero	Alternado	---A – B – A – B – A – B---
		Em bloco	---A – A – A – A – A – B – B – B – B – B---
		Graftizado ou enxertado	B – B – B--- ---A – A – A – A – A – A--- ---B – B – B – B
		Aleatório	---A – B – B – A – A – B – A – A – A – B---

Fonte: Introdução a Polímeros; Mano e Mendes; Ed. Bluncher 1999.

As características tecnológicas, que impõem diferentes processos tecnológicos, são à base da classificação dos polímeros termoplásticos e termorrígidos.

- Polímeros Termorrígidos

Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são denominados termorrígidos. Após o resfriamento e endurecimento, esses plásticos mantêm o formato e não conseguem voltar à sua forma original. São rígidos e duráveis, podem ser utilizados em peças de automóveis, de aeronaves e de pneus. Exemplos: poliuretano, poliéster, resinas epóxi e de fenol.

- Polímeros Termoplásticos

Polímeros lineares ou ramificados que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Os termoplásticos são menos rígidos do que os termorrígidos, e podem ficar amaciados com o aquecimento, voltando à sua forma original. São facilmente maleáveis para produzir filmes, fibras e embalagens. Exemplos: polietileno, polipropileno e cloreto de polivinila.

De acordo com o seu comportamento mecânico, os polímeros são divididos em três grandes grupos: elastômeros ou borrachas, plásticos e fibras. Em sua aplicação, estes termos envolvem a expressão resina.

Resina é uma substância amorfa ou mistura, de peso molecular intermediário ou alto, insolúvel em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos, e que, a temperatura ordinária, é sólida ou um líquido muito viscoso, que amolece gradualmente por aquecimentos. Todas as resinas naturais são solúveis e fusíveis, e todos os polímeros sintéticos que obedecem às condições acima apontadas são também chamados de resinas sintéticas.

- Polímeros Naturais:



Os polímeros naturais são: a borracha; os polissacarídeos, como celulose, amido e glicogênio; e as proteínas. A borracha natural é um polímero de adição, ao passo que os polissacarídeos e as proteínas são polímeros de condensação, obtidos, respectivamente, a partir de monossacarídeos e aminoácidos.

A Borracha natural é obtida das árvores *Hevea brasilienses* (seringueira) através de incisão feita em seu caule, obtendo-se um líquido branco de aspecto leitoso, conhecido por látex. As cadeias que constituem a borracha natural apresentam um arranjo desordenado e, quando submetidas a uma tensão, podem ser estiradas, formando estruturas com comprimento maior que o original.

- Polímeros Sintéticos:

Os polímeros sintéticos são produzidos quimicamente, em geral, de produtos derivados de petróleo. Eles podem oferecer uma infinidade de aplicações. São produzidos para atender cada aplicação requerida. O tamanho e composição química podem ser manipulados a fim de criar propriedades para quase todas as funções dos fluidos.

#### 4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

A reação química que conduz a formação de polímeros é a POLIMERIZAÇÃO. Grau de polimerização é o número de meros da cadeia polimérica. Quando há mais de um tipo de mero na composição do polímero, este é designado por copolímero, e os monômeros que lhe dão origem comonômeros. Em reação de polimerização, tal como ocorre na Química Orgânica em geral, o encadeamento das unidades monoméricas pode ser feito na forma regular, cabeça-cauda, ou na forma cabeça-cabeça, cauda-cauda ou mista.

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague, polímeros lineares ou podem apresentar ramificações, cujo então ao que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas ou polímero tridimensional. Como consequência imediata, surgem propriedades diferentes do produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade. Os ramos laterais, dificultando a aproximação das cadeias poliméricas, portanto diminuindo as interações moleculares, acarretam prejuízo às propriedades mecânicas, “plastificando” internamente o polímero. A formação de resíduos, devido às ligações cruzadas entre as moléculas “amarra” as cadeias, impedindo o seu deslizamento, umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel.

Os monômeros encontrados em muitos plásticos incluem compostos orgânicos como etileno, propileno, estireno, fenol, formaldeído, etilenoglicol, cloreto de vinil e acetonitrila. Por existirem tantos monômeros diferentes que podem ser combinados de muitas maneiras diferentes, é possível fazer inúmeros tipos de plásticos. Existem algumas maneiras de se combinar monômeros para formar os polímeros de plásticos. Um dos métodos é um tipo de reação química chamada reação de condensação. Em uma reação de condensação, duas moléculas se combinam com a perda de uma menor, geralmente de água, um álcool ou ácido.

Outra maneira de combinação dos monômeros para formar copolímeros é através de reações de adição. As reações de adição envolvem a reorganização de elétrons das ligações duplas dentro de um monômero para formar ligações únicas com outras moléculas. Diversas cadeias de polímeros podem interagir e fazer ligações cruzadas formando ligações fortes ou fracas entre monômeros em diferentes cadeias de

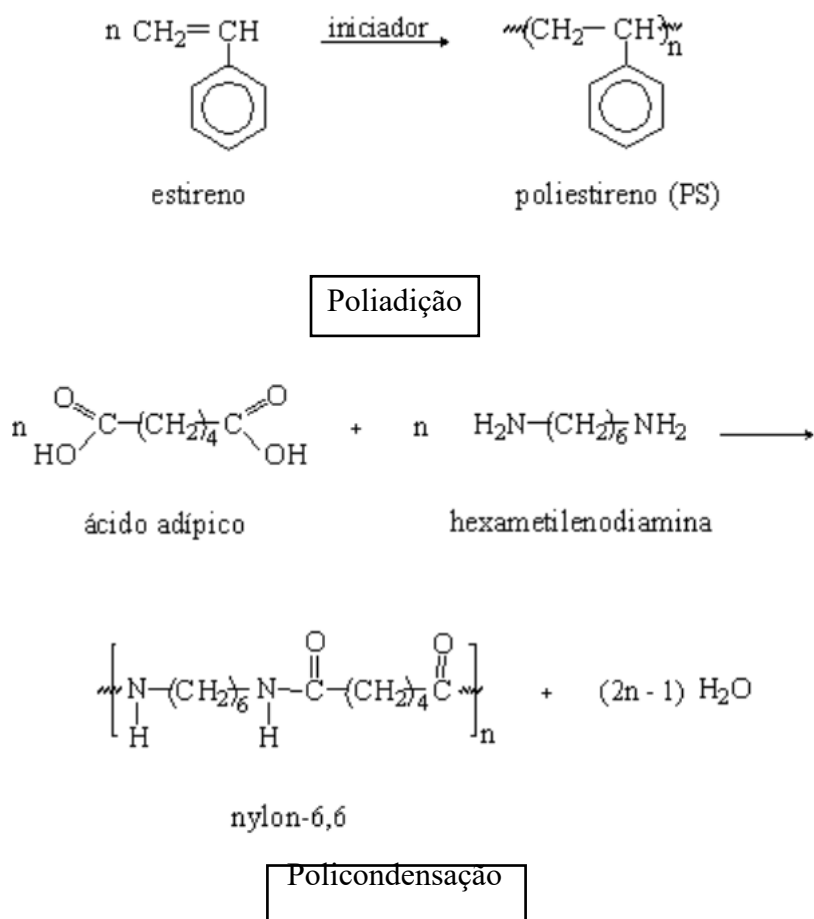
polímeros. Essa interação entre cadeias de polímeros contribui para as propriedades de determinados plásticos como macio/rígido, elástico/inflexível, transparente/opaco.

#### 4.1 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros são classificados quanto às suas propriedades químicas, físicas e estruturais. Entretanto, também podem ser agrupados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e quanto à técnica de polimerização empregada. Esses fatores afetam significativamente as características dos polímeros produzidos.

Em 1929, Carothers dividiu as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros. Segundo esta classificação, as polimerizações podem ser por adição (poliadição) ou por condensação (policondensação). Na poliadição, a cadeia polimérica é formada através de reações de adição dos monômeros (geralmente com uma dupla ligação), enquanto, na policondensação, a reação se passa entre monômeros polifuncionais, ou entre monômeros diferentes, usualmente ocorrendo à eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como a água e amônia.

Figura 2 - Reação de poliadição e policondensação.



Anos mais tarde, em 1953, Flory generalizou e aperfeiçoou esta classificação, utilizando como critério o mecanismo da reação envolvido na polimerização, dividindo as reações em polimerizações em cadeia e em etapas, que correspondem, em geral, às poliadições e policondensações, respectivamente.

Abaixo segue quadro demonstrativo, apresentando as características diferentes da polimerização em cadeias e em etapas.

Quadro 3 - Diferenças entre as polimerizações em cadeia e em etapas.

<b>POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA</b>	<b>POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS</b>
Apenas o monômero e as espécies propagantes podem reagir entre si.	Quaisquer duas espécies moleculares presentes no sistema podem reagir.
A polimerização possui no mínimo dois processos cinéticos.	A polimerização só possui um processo cinético.
A concentração do monômero decresce gradativamente durante a reação.	O monômero é todo consumido no início da reação, restando menos de 1% do monômero ao fim da reação.
A velocidade da reação cresce com o tempo até alcançar um valor máximo, na qual permanece constante.	A velocidade da reação é máxima no início e decresce com o tempo.
Polímeros com uma alta massa molecular se formam desde o início da reação, não se modificando com o tempo. A composição percentual do polímero é igual ao do mero que lhe dá origem.	Um longo tempo reacional é essencial para se obter um polímero com elevada massa molecular, que cresce durante a reação. A composição percentual do polímero é diferente do mero que lhe dá origem.

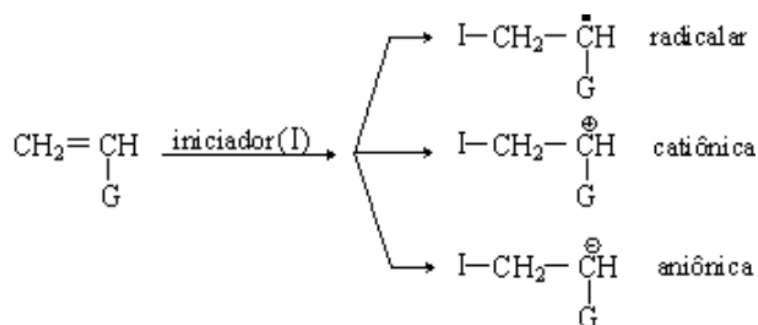
Fonte: Introdução a Polímeros; Mano e Mendes; Ed. Bluncher 1999.

Com esta nova classificação, polímeros que antes eram incorretamente considerados como produtos de poliadição, como os poliuretanos (que não liberam moléculas de baixa massa molecular, mas são caracteristicamente obtidos por uma

reação de condensação), receberam uma classificação mais precisa, sendo considerados provenientes de polimerizações em etapas.

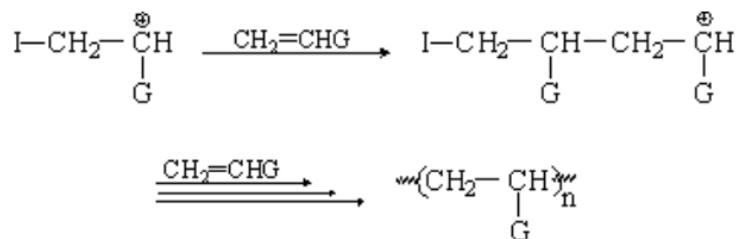
As polimerizações em cadeia apresentam reações de iniciação, propagação e terminação distintas e bem definidas. A iniciação de uma polimerização em cadeia pode ser induzida pelo calor, por agentes químicos (iniciadores), por radiação (ultravioleta e raios gama) e por catalisadores. A iniciação por calor ou radiação proporciona uma homólise (quebra uniforme) da ligação dupla do monômero, levando a um mecanismo de reação via radicais livres. Já a iniciação química, que é a mais empregada na indústria, pode ser conduzida por iniciadores que provocam uma homólise ou heterólise (quebra desigual) desta ligação. Logo, a polimerização pode ocorrer através de radicais livres, via catiônica, via aniônica ou por compostos de coordenação. Caso a polimerização seja iniciada por um iniciador radicalar é chamada de polimerização radicalar; caso o iniciador seja um cátion denomina-se catiônica, se o iniciador for um ânion, a polimerização é dita aniônica. No caso da polimerização por coordenação, os catalisadores utilizados são complexos constituídos por compostos de transição e organometálicos, como os catalisadores Ziegler-Natta. Este tipo de catálise homogênea é aplicado somente a monômeros apolares, possuindo, como vantagem, a obtenção de polímeros estereorregulares.

Figura 3 - Reações de iniciação de uma polimerização em cadeia.



Durante a propagação, a espécie reativa gerada na iniciação (radical livre, cátion ou ânion) incorpora sucessivamente moléculas do monômero, formando a cadeia polimérica. Esta etapa da polimerização em cadeia é muito importante, pois, a velocidade da polimerização é influenciada diretamente pela velocidade da propagação.

Figura 4 - Propagação de uma polimerização em cadeia catiônica.



Na terminação, o centro reativo propagante reage de modo espontâneo ou pela adição de algum reagente, interrompendo a propagação do polímero. Geralmente, a terminação da polimerização radicalar ocorre por reações de combinação, desproporcionamento ou transferência de cadeia. Já a polimerização catiônica é terminada pela adição de traços de umidade, enquanto a polimerização aniônica termina quando se adicionam ao sistema substâncias doadoras de prótons como, por exemplo, álcoois e ácidos.

As polimerizações em cadeia podem sofrer reações de inibição ou retardamento. Na inibição, a polimerização sofre uma interrupção, impedindo a propagação da cadeia, que volta a polimerizar após o total consumo do inibidor. Os inibidores são utilizados industrialmente para se evitar a polimerização de alguns monômeros durante sua armazenagem e transporte. Os inibidores mais empregados são o nitrobenzeno, o m-dinitrobenzeno, a hidroquinona, o p-t-butil-catecol, a beta-naftilamina, a difenilpicrilhidrazina (DPPH) e o oxigênio. No retardamento, a velocidade da polimerização diminui pela ação de substâncias chamadas de retardadores.

As polimerizações em etapas ocorrem por um mecanismo catiônico ou aniônico, em que as reações componentes (iniciação, propagação e terminação) não possuem diferenças, ou seja, se processam com a mesma velocidade e com o mesmo tipo de reação. A polimerização, neste caso, ocorre de forma similar às reações de algumas moléculas de baixa massa molecular e, portanto, está sujeita à interferência de impurezas ou à ciclização da cadeia propagante ou do monômero, que competem com a polimerização. Outra característica importante das polimerizações em etapas é que, dependendo da funcionalidade do monômero usado, o polímero pode ser linear, ramificado ou até mesmo possuir ligações cruzadas.

Além das polimerizações em cadeia e em etapas, os polímeros podem ser obtidos através de reações de modificação química, ou seja, grupos presentes em um polímero podem reagir originando outros polímeros. Um dos exemplos mais conhecidos

da modificação química de um polímero é a obtenção do poli (álcool vinílico). Este polímero é obtido através da hidrólise do poli (acetato de vinila), já que o álcool vinílico não existe.

Quadro 4. Características dos processos de polimerização

PROCESSO	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
Poliadição	Reação em cadeia, 3 componentes reacionais: iniciação, propagação e terminação Mecanismos homolítico ou heterolítico ou por coordenação Não há subprodutos da reação Velocidade de reação rápida com formação imediate de polímeros Concentração de monômero diminui progressivamente Grau de polimerização alto, da ordem de 10 <sup>5</sup>	LDPE  HDPE  PP  PS
Policondensação	Reação em etapas Mecanismo heterolítico Há subprodutos da reação Velocidade de reação é lenta sem formação imediate de polímero Concentração de monômero diminui rapidamente Grau de polimerização médio, da ordem de 10 <sup>4</sup>	PET  PA  PC  PR

Fonte: Introdução a Polímeros; Mano e Mendes; Ed. Bluncher 1999.

## 5. TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

Existem quatro técnicas industriais empregadas na polimerização de um monômero: a polimerização em massa, em solução, em suspensão e em emulsão. Cada uma destas técnicas possui condições específicas, originando polímeros com características diferentes.

### 5.1 Polimerização em Massa

A polimerização em massa é uma técnica simples, homogênea, onde só o monômero e o iniciador estão presentes no sistema. Caso a polimerização seja iniciada termicamente ou por radiação, só haverá monômero no meio reacional. Logo, esta técnica é econômica, além de produzir polímeros com um alto grau de pureza. Esta polimerização é altamente exotérmica, ocorrendo dificuldades no controle da temperatura e da agitação do meio reacional, que rapidamente se torna viscoso desde o início da polimerização. A agitação durante a polimerização deve ser vigorosa para que haja a dispersão do calor de formação do polímero, evitando-se pontos superaquecidos, que dão uma cor amarelada ao produto. Este inconveniente pode ser evitado ao se usar inicialmente um pré-polímero (mistura de polímero e monômero), que é produzido a uma temperatura mais baixa, com uma baixa conversão e condições controladas. A caminho do molde, o pré-polímero é aquecido completando-se a polimerização.

A polimerização em massa é muito usada na fabricação de lentes plásticas amorfas, devido às excelentes qualidades ópticas obtidas pelas peças moldadas, sem pressão, como no caso do poli (metacrilato de metila).

### 5.2 Polimerização em Solução

Na polimerização em solução, além do monômero e do iniciador, emprega-se um solvente, que deve solubilizá-los, formando um sistema homogêneo. O solvente ideal deve ser barato, de baixo ponto de ebulição e de fácil remoção do polímero. Ao final desta polimerização, o polímero formado pode ser solúvel ou insolúvel no solvente usado.

Caso o polímero seja insolúvel no solvente, é obtido em lama, sendo facilmente separado

do meio reacional por filtração. Se o polímero for solúvel, utiliza-se um não-solvente



para

precipitá-lo sob a forma de fibras ou pó. A polimerização em solução possui como vantagem a homogeneização da temperatura reacional, devido à fácil agitação do sistema, que evita o problema do superaquecimento. Entretanto, o custo do solvente e o retardamento da reação são inconvenientes desta técnica. A polimerização em solução é utilizada principalmente quando se deseja usar a própria solução polimérica, sendo muito

empregada em policondensações. Essa polimerização ocorre em um solvente orgânico inerte. O monômero e o polímero são solúveis no solvente. À medida que ocorre a polimerização a viscosidade da solução aumenta. A polimerização em solução ocorre via

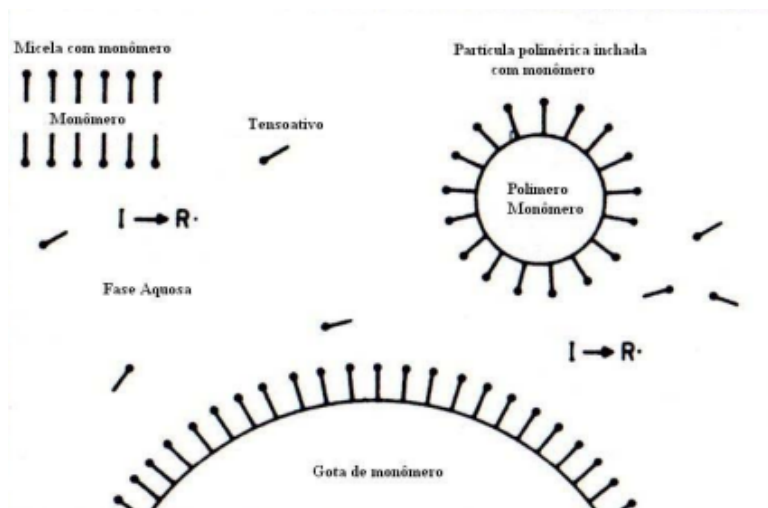
iônica onde podem ser usados catalisadores estereoespecíficos para alcançar uma determinada estrutura.

### 5.3 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão é uma polimerização heterogênea em meio aquoso, que

requer uma série de aditivos com funções específicas como: emulsificante (geralmente um sabão), tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização (modificadores) e ativadores (agentes de redução). Nesta polimerização, o iniciador é solúvel em água, enquanto o monômero é parcialmente solúvel. O emulsificante tem como objetivo formar micelas, de tamanho entre 1nm e 1mm, onde o monômero fica contido. Algumas micelas são ativas, ou seja, a reação de polimerização se processa dentro delas, enquanto outras são inativas (gotas de monômeros), constituindo apenas uma fonte de monômero. À medida que a reação ocorre, as micelas inativas suprem as ativas com monômero, que crescem até formarem gotas de polímeros, originando posteriormente os polímeros. A figura abaixo representa o esquema de um sistema de polimerização em emulsão.

Figura 5 - Representação esquemática de um sistema de polimerização em emulsão.



A polimerização em emulsão tem uma alta velocidade de reação e conversão, sendo de fácil controle de agitação e temperatura. Os polímeros obtidos por esta técnica possuem altas massas moleculares, mas são de difícil purificação devido aos aditivos adicionados. Esta técnica é muito empregada em poliadições. A polimerização em emulsão ocorre via radical livre e deixa resíduo do emulsificante no polímero.

#### 5.4 Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão, também conhecida como polimerização por pérolas ou contas, pela forma como os polímeros são obtidos, é uma polimerização heterogênea, onde o monômero e o iniciador são insolúveis no meio dispersante, em geral, a água. A polimerização se passa em partículas em suspensão no solvente, com um tamanho médio entre 1 a 10mm, onde se encontram o monômero e o iniciador. A agitação do sistema é um fator muito importante nesta técnica, pois, dependendo da velocidade de agitação empregada, o tamanho da partícula varia.

Além do monômero, iniciador e solvente, também são adicionados ao meio reacional surfactantes, substâncias químicas que auxiliam na suspensão do polímero formado, evitando a coalizão das partículas e, conseqüentemente, a precipitação do polímero, sem a formação das pérolas. A precipitação do polímero também pode ser evitada pela adição ao meio reacional de um polímero hidrossolúvel de elevada massa molecular, que aumente a viscosidade do meio. A incorporação destes aditivos ao sistema dificulta a purificação do polímero obtido. Além destas técnicas de polimerização, alguns

polímeros podem ser produzidos pela polimerização interfacial. Nesta técnica, a polimerização ocorre na interface entre dois solventes imiscíveis, em que cada um dos monômeros está em uma das fases. O polímero é formado nesta interface, sendo logo removido a fim de facilitar a polimerização. Este método é restrito a um pequeno número de polimerizações em etapas, devido às condições reacionais necessárias.

É possível obter polímeros com propriedades e características tecnológicas preestabelecidas através do controle sistemático das reações de polimerização. Fatores como condições de reação (temperatura, pressão, catalisadores etc.), introdução de substâncias capazes de promover reticulações e/ou copolimerizações, são determinantes.

Quadro 5 - Comparação dos sistemas de polimerização.

TIPO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Massa	Alto grau de pureza Requer equipamentos simples	Difícil controle de temperatura Distribuição de massa molecular larga
Solução	Fácil controle da temperatura A solução polimérica formada pode ser diretamente utilizada	O solvente reduz a massa molecular e a velocidade da reação Dificuldades na remoção dos solventes
Emulsão	Polimerização rápida Obtenção de polímeros com alta massa molecular Fácil controle da temperatura	Contaminação do polímero com agentes estabilizantes e água
Suspensão	Fácil controle da temperatura Obtenção do polímero na	Contaminação do polímero com agentes estabilizantes e água;

	forma de pérolas	Requer agitação contínua
--	------------------	--------------------------

Fonte: Introdução a Polímeros; Mano e Mendes; Ed. Bluncher 1999.

## 6. PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS DOS POLÍMEROS

Polímeros são materiais formados pelo encadeamento de milhares ou milhões de átomos, formando longas cadeias de alto peso molecular. São obtidos pela combinação de monômeros em reações diversas, usualmente chamadas de reações de polimerização.

A macromolécula polimérica obtida através da combinação de monômeros em uma reação de polimerização tem suas propriedades finais influenciadas por diversos fatores, como:

- A estrutura do polímero
- O processo de manufatura utilizado em sua concepção;
- O processo de polimerização;
- O monômero de origem;
- A massa e a distribuição molecular;
- O grau de cristalização;
- A adição de aditivos.

Desta forma, a influência desses fatores influencia diretamente a forma como o polímero será utilizado, já que esta depende de propriedades específicas, como resistência

mecânica e térmica, estabilidade frente a substâncias químicas, permeabilidade, etc (PASSATORE, 2013).Dentre elas, incluem-se propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e óticas (BIASOTTO MANO, 1991).

As propriedades mecânicas dos polímeros compreendem as propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas do ambiente, como tensão e deformação. Geralmente, são reveladas por desenvolverem resistência ou não à fratura, ou deformações reversíveis ou irreversíveis. A natureza da resposta depende da estrutura química, da temperatura, do tempo e das condições em que o polímero foi processado (BIASOTTO MANO, 1991).

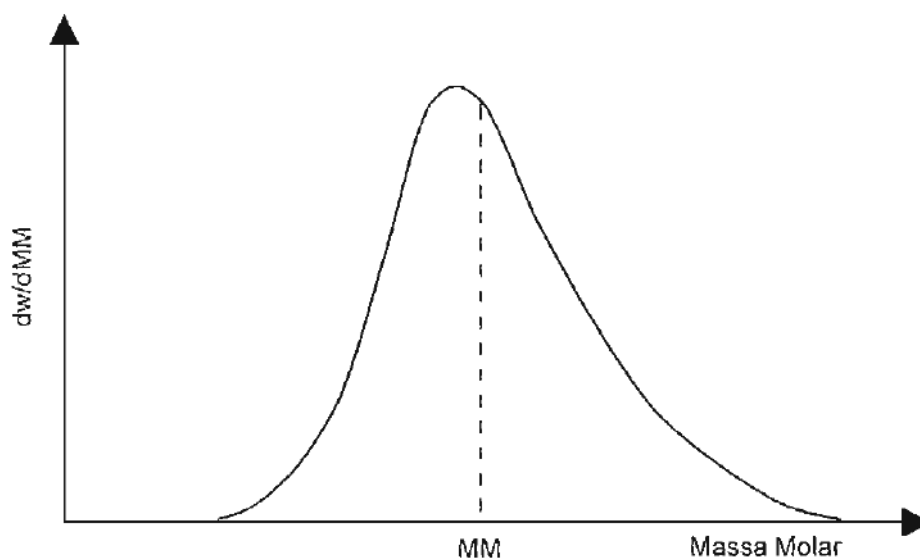
As propriedades químicas, por sua vez, estão relacionadas diretamente com as aplicações dos polímeros, e assim, expressas em resistência à oxidação, ao calor, radiação UV e interação com químicos (BIASOTTO MANO, 1991).

## 6.1 MASSA MOLAR

Cadeias moleculares são consideradas poliméricas quando a massa molar é superior a 10000 g/mol. A massa molar afeta diretamente as propriedades físico-químicas dos polímeros, de forma assintótica. Ou seja, a variação da massa molar de um polímero de baixa massa molar terá um efeito mais significativo em relação a esta mesma variação para um polímero de alta massa molar (CANEVAROLO JR, 2006).

Durante a reação de polimerização, cada cadeia polimérica cresce e se propaga de forma independente ao redor do centro ativo do polímero. Após a propagação das cadeias, ocorre a instabilização e posterior desaparecimento do centro ativo, de maneira singular para cada cadeia. Desta forma, produzem-se cadeias poliméricas com comprimentos diferentes, variando em torno de uma média. Assim, gera-se uma distribuição de massa molar (DMM), conforme ilustrado na Figura 1, que influencia na utilização do polímero e na previsão de seu comportamento (CANEVAROLO JR, 2006).

Figura 1 - Curva de distribuição de massa molar (DMM) e valor médio da massa molar (MM).



Fonte: Canevarolo Jr, (2006)

O peso molecular médio é, portanto, a média das massas molares das cadeias poliméricas de uma amostra. De forma geral, especifica-se um peso molecular médio - ou massa molar média -, que pode ser medido por propriedades físicas dos polímeros, como viscosidade e pressão osmótica (CALLISTER, 2002).

A massa molar de uma amostra polimérica apresenta uma distribuição de valores, conforme apresentado anteriormente pela Figura 1. Desta forma, seu cálculo deve ser estatístico (CANEVAROLO JR, 2006). As seções posteriores, 1.1.1 e 1.1.2, apresentam duas maneiras distintas de calcular a massa molar de uma molécula polimérica.

#### 6.1.1 Massa molar numérica média ( $M_n$ )

A  $M_n$  é definida como o quociente entre massa molar de todas as cadeias e número total de cadeias, conforme a Equação 1 (CANEVAROLO JR, 2006).

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\text{massa total do sistema polimérico}}{\text{número total de moléculas do sistema}} \quad (1)$$

Onde  $N_i$  representa o número de moléculas da espécie  $i$  e  $M_i$ , a massa molar da espécie  $i$ .

#### 6.1.2. Massa molar ponderal média ( $M_w$ )

A  $M_w$  enfatiza a importância da massa das cadeias poliméricas, uma vez que em seu cálculo, a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada, conforme a Equação 2 (CANEVAROLO JR, 2006).

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w} \quad (2)$$

Onde  $w_i$  é a massa da fração  $i$ .

A distribuição ponderal das várias massas molares existentes em uma amostra polimérica é representada pela Curva de Distribuição de Massa Molar, que consiste em uma distribuição contínua. Para se conhecer a largura desta distribuição, utiliza-se o conceito de polidispersividade (CANEVAROLO JR, 2006).

A polidispersividade é expressa pela relação  $M_w/M_n$ , e este valor é sempre igual ou maior a 1. Um polímero dito monodisperso tem polidispersividade igual a 1, ou seja,  $M_n=M_w$ . Isso representa que um polímero disperso tem todas as cadeias de mesmo comprimento. Por outro lado, um polímero polidisperso apresenta cadeias de diferentes tamanhos, e assim, cadeias de diferentes massas molares (CANEVAROLO JR, 2006).

Se a diferença entre a massa molar média numérica e a massa molar ponderada média é pequena, a dispersão de massa molar é dita estreita. Quando a diferença é grande, a dispersão é dita larga. Polímeros ramificados apresentam dispersão de massa molar larga (CANEVAROLO JR, 2006).

## 6.2 LIGAÇÕES INTRAMOLECULARES E INTERMOLECULARES

As ligações intramoleculares consistem em ligações entre os átomos de uma molécula, conectados por ligações primárias fortes, que podem ser classificadas como ligações iônicas, ligações coordenadas, ligações metálicas e ligações covalentes. As ligações metálicas são raras em se tratando de materiais poliméricos.

As ligações iônicas ocorrem em materiais termoplásticos denominados ionômeros, que apresentam grupos carboxílicos ionizáveis. Estas consistem em ligação entre um átomo e um elétron na camada de valência.

As ligações coordenadas ocorrem em polímeros inorgânicos ou semi-orgânicos, onde um átomo contribui com um par de elétrons para formar a ligação.

Por fim, as ligações covalentes são as ligações mais comuns entre materiais poliméricos, uma vez que consistem no compartilhamento de dois elétrons entre os átomos. São as ligações covalentes que determinam as forças intramoleculares, e envolvem grande quantidade de energia. Quanto maior for a energia de ligação de átomos de um polímero, maior será sua estabilidade (CANEVAROLO JR, 2006).

As ligações intermoleculares, também conhecidas como ligações secundárias, consistem em ligações fracas entre os segmentos das cadeias poliméricas, que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com o aumento da distância entre as moléculas. Estas podem ser classificadas em Forças de Van der Waals e Pontes de Hidrogênio. As interações de Van der Waals podem ser subdivididas em Interação Dipolo-Dipolo, Dipolo-Dipolo Induzido e Forças de Dispersão.

Tanto ligações intermoleculares, como intramoleculares, afetam diretamente as propriedades dos polímeros, de maneiras distintas. As forças intramoleculares covalentes fortes determinam a estrutura química da cadeia polimérica e o arranjo das unidades de repetição. Desta forma, influenciam na rigidez ou flexibilidade do polímero, e em sua estabilidade térmica, química e fotoquímica.

As forças intermoleculares fracas, por sua vez, determinam grande parte das propriedades físicas dos polímeros, tais como temperatura de fusão cristalina, solubilidade,



cristalinidade, difusão, permeabilidade, deformação e escoamento. Quanto mais polimerizada for a cadeia, mais fortes serão as forças de ligação secundária, e portanto, mais difícil será qualquer evento que envolva a separação ou fluxo de uma cadeia sobre a outra (escorregamento) (CANEVAROLO JR, 2006).

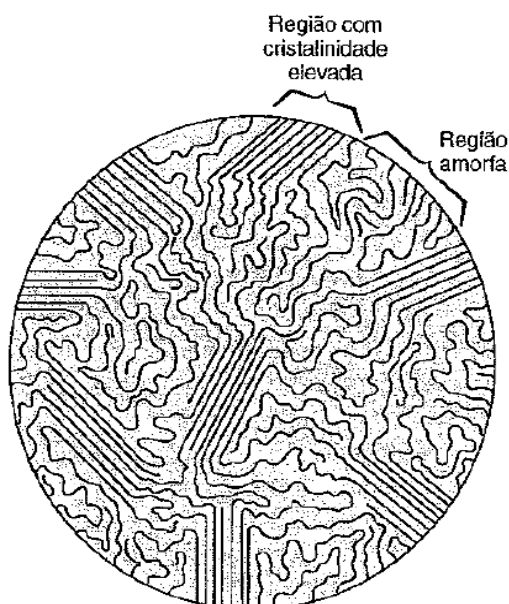
### 6.3 CRISTALINIDADE

Dentro de uma estrutura polimérica, cada molécula tem a capacidade de se ordenar em relação a si mesma e a vizinhança de forma singular. Um cristal é formado por moléculas que se dobram de si mesmas e se empilham sobre outras moléculas igualmente dobradas, formando uma estrutura densa. Estes cristais funcionam como pontos de ancoragem do sistema como um todo.

No estado cristalino, as moléculas estão mais próximas e, portanto, as forças intermoleculares são maiores, gerando uma estrutura mais resistente às ações externas.

Em uma estrutura polimérica, coexistem regiões amorfas e cristalinas (também chamadas de cristalitos), conforme ilustrado na Figura 2. A cristalinidade de uma molécula polimérica é afetada por diversas variáveis do polímero e da cinética de cristalização (PASSATORE, 2013).

Figura 2 - Modelo de micélio com borda para um polímero semicristalino



Fonte: Callister (2002)

Uma desordem ou falta de alinhamento de moléculas na cadeia irá resultar em uma região amorfa. O grau de cristalinidade de um polímero pode variar desde completamente amorfo até quase totalmente (aproximadamente 95%) cristalino. Para efeito de comparações, utilizam-se materiais metálicos, que são inteiramente cristalinos (CALLISTER, 2002).

Quanto maior for a cristalinidade de um polímero, maior será sua densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de utilização, etc. Entretanto, um acréscimo na cristalinidade de um polímero reduz sua resistência ou impacto, alongação da ruptura e claridade óptica (CANEVAROLO JR, 2006).

De forma geral, estruturas oriundas de meros quimicamente complexos (como o poliisopreno), desfavorecem a cristalinidade da molécula polimérica resultante da polimerização. Ainda, polímeros lineares apresentam facilidade em desenvolver regiões cristalinas, pois não existem restrições que impeçam o alinhamento das cadeias. Polímeros em rede, por sua vez, são quase totalmente amorfos, enquanto os de ligação cruzada apresentam vários possíveis graus de cristalinidade (CALLISTER, 2002).

## 6.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam a dependência tensão-deformação, de forma visual. Para avaliar propriedades mecânicas definidas por características moleculares, utilizam-se métodos empíricos (BIASOTTO MANO, 1991).

De modo geral, as propriedades mecânicas avaliadas nesta bibliografia são oriundas da avaliação do comportamento tensão-deformação, do ensaio de compressão, ensaio de resistência ao impacto, ensaio de flexão, comportamento térmico, dentre outras.

### 6.4.1 Comportamento Tensão-Deformação

O ensaio de tensão-deformação é utilizado para a avaliação de diversas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, tais como o módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, resistência ao impacto e fadiga, assim como realiza-se para materiais metálicos (CALLISTER, 2002). O ensaio de tensão consiste, portanto, em submeter o corpo de prova à uma força de tração, gradativamente crescente, que promove a deformação progressiva por

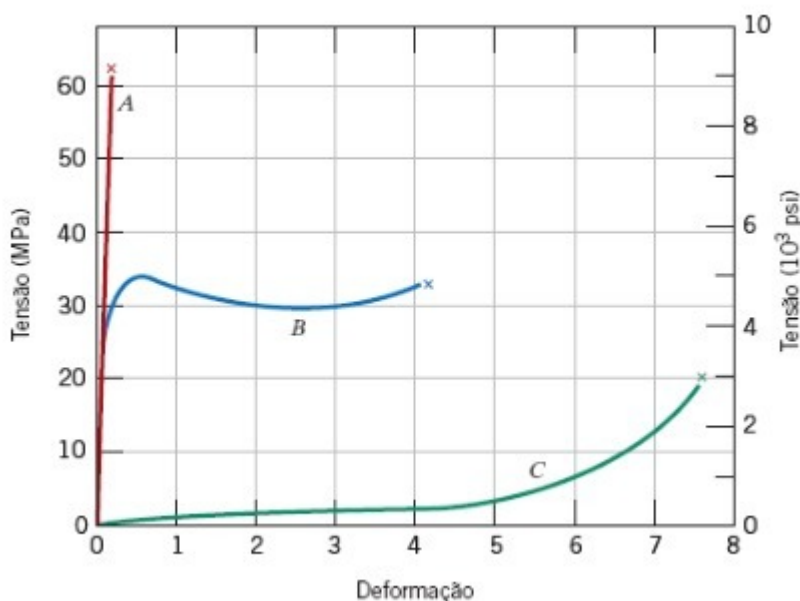
alongamento. O comportamento do corpo de prova em relação à tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $\epsilon$ ) dá origem ao gráfico tensão x deformação.

A deformação de um material ocorre após a aplicação de uma força, conhecida como tensão, apresentada pela Equação 3. A deformação plástica de um material é dita irreversível, enquanto a deformação elástica é considerada uma deformação reversível.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Polímeros frágeis são aqueles que sofrem fratura durante a deformação elástica. Materiais plásticos deformam-se inicialmente de forma elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica. Por fim, polímeros altamente elásticos, também chamados de elastômeros, são aqueles que apresentam deformação totalmente elástica, típica da borracha (CALLISTER, 2002). A curva de tensão x deformação dos três diferentes tipos de materiais poliméricos pode ser apresentada pela Figura 3.

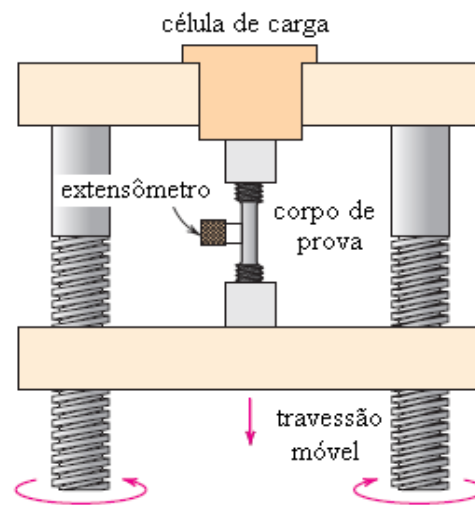
Figura 3 - Comportamento tensão x deformação para polímeros frágeis (A - Poliestireno), plásticos (B - polipropileno) e elastômeros (C- borrachas).



Fonte: Callister (2002)

Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão x deformação são o módulo de Young (ou módulo de elasticidade), tensão de deformação de escoamento, tensão máxima, tensão e deformação de ruptura e tenacidade (CANEVAROLO JR, 2006). Um ensaio de tração pode ser esquematizado através da Figura 4.

Figura 4 - Ensaio de Tração

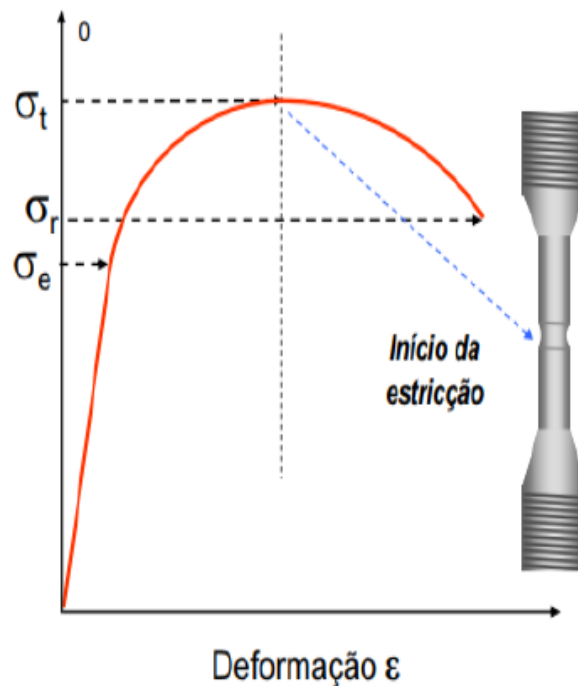


Fonte: Wikipedia (2019)

Em um ensaio de tração, a força aplicada vai na direção do interior do corpo de prova para o exterior do mesmo. O módulo de elasticidade é medido pela razão entre tensão e deformação, dentro do limite elástico, onde a deformação é totalmente reversível e proporcional a deformação. Polímeros de alta cristalinidade apresentam módulo de elasticidade mais elevado (BIASOTTO MANO, 1991).

O limite do escoamento é dado como sendo o valor máximo em uma curva de tensão x deformação. O valor da tensão neste ponto é chamado de limite de escoamento ( $\sigma_e$ ), conforme verificado na Figura 5. A partir deste ponto, a deformação passa a ser plástica. O limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ) corresponde à tensão máxima suportada pelo material em um ensaio de tração. A partir deste ponto, inicia-se a formação de uma estricção, até a ruptura do material. A tensão de ruptura do material ( $\sigma_r$ ) é dada como o ponto onde o material se rompe.

Figura 5 - Tensões em um corpo de prova



Fonte: Adaptado de Callister (2002)

O ensaio de tensão, portanto, infere sobre a rigidez e ductilidade do material polimérico. Um material é dito dúctil quando apresenta grande deformação antes do rompimento. Em oposição a estes materiais, existem os materiais frágeis, que pouco se deformam antes da ruptura, mediante aplicação de uma tensão (CALLISTER, 2002).

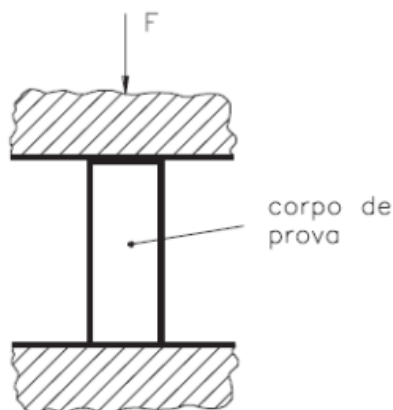
Em relação à rigidez, pode-se inferir que esta é diretamente proporcional ao módulo de Young. Ou seja, quanto maior for o módulo de Young de um polímero, maior será sua rigidez (CANEVAROLO JR, 2006).

#### 6.4.2 Ensaio de compressão

Em um ensaio de compressão, submete-se o corpo de prova uma compressão longitudinal, no sentido do exterior para o interior do corpo, até o colapso do material. Através deste ensaio, determina-se a resistência à compressão do material, que corresponde à tensão máxima suportada por um material rígido em um ensaio de compressão. De forma geral, resinas termofixas apresentam maior resistência à compressão que as termoplásticas (BIASOTTO MANO, 1991).

Ensaio de compressão são utilizados para se avaliar o comportamento de materiais poliméricos sujeitos a deformações grandes e permanentes. O diagrama esquemático de um ensaio de compressão pode ser ilustrado através da Figura 6.

Figura 6 - Ensaio de compressão



Fonte: Terra Ruchert ([s.d.])

#### 6.4.3 Ensaio de resistência ao impacto

A resistência ao impacto consiste na tenacidade do material, ou seja, na resistência que possui um material rígido mediante à uma deformação a alta velocidade. Nestas velocidades, materiais tenazes tem alta extensibilidade, enquanto materiais friáveis apresentam baixa extensibilidade. Em suma, a resistência ao impacto indica a resistência do material polimérico mediante choques e/ou batidas (BIASOTTO MANO, 1991).

Dentre os materiais poliméricos com maior resistência ao impacto, destaca-se o policarbonato, também chamado polímero de engenharia. Sua resistência ao impacto é maior que a do alumínio e da cerâmica, e por esta razão, ele é utilizado como proteção em coletes à prova de balas (BIASOTTO MANO, 1991).

O parâmetro utilizado para quantificar a resistência ao impacto é a energia de impacto. Esta pode ser medida através de diversos métodos de ensaio, que utilizam o princípio de absorção de energia a partir de uma energia potencial de um pêndulo ou queda de peso sobre a amostra (CANEVAROLO JR, 2006).

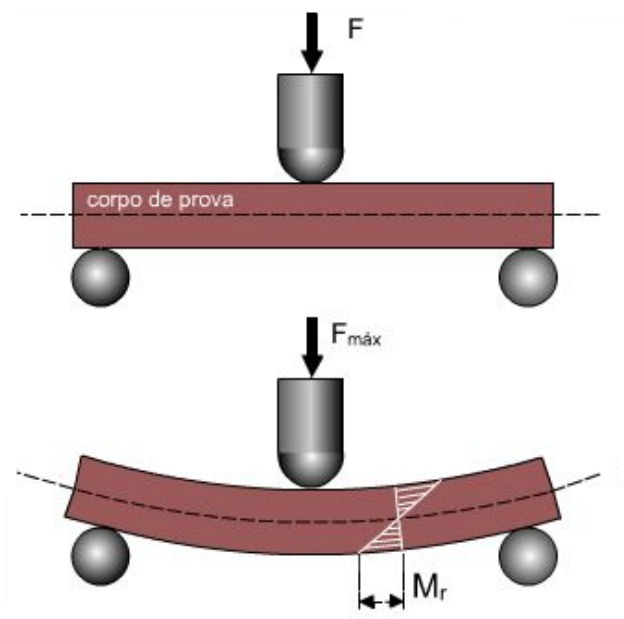
O método de Izod, por exemplo, submete a amostra ao entalhamento e posterior impacto de um pêndulo. O impacto é dado no mesmo lado que o corpo de prova é entalhado. O método de Charpy, por sua vez, utiliza um impacto de pêndulo em lado oposto ao

entalhamento. O teste por queda livre de dardo usa a amostra na forma de placas, onde um peso ajustável é deixado cair sobre elas, a uma altura fixa. Neste método, o peso que quebrar 50% dos corpos de prova será considerado como a resistência ao impacto. Por fim, o teste de impacto sob tração faz com que um pêndulo deforme o corpo como se fosse um ensaio de tração a elevadas velocidades (CANEVAROLO JR, 2006).

#### 6.4.4 Ensaio de resistência à flexão

A resistência à flexão consiste na tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita ao dobramento. Materiais rígidos não vergam excessivamente sobre a ação da carga. De forma geral, a resistência à flexão de polímeros é equivalente a dos materiais cerâmicos. Este teste não se aplica à elastômeros. Um diagrama esquemático de um ensaio de flexão pode ser ilustrado através da Figura 7.

Figura 7 - Ensaio de flexão



Fonte: CIMM (2019)

#### 6.5 COMPORTAMENTO TÉRMICO

O grau de agitação molecular da cadeia polimérica determina as características físicas do material, e o define como plástico termorrígido, termoplástico, borrachoso ou viscoso.

De forma geral, polímeros são maus condutores de calor, possuindo condutividade térmica cerca de cem vezes menor que a de um metal. A capacidade de conduzir calor é medida pela condutividade e difusividade térmicas. A capacidade de armazenar calor é avaliado pelo calor específico. As alterações de dimensão, devido à mudanças de temperatura, são medidas pela expansão térmica (BIASOTTO MANO, 1991).

A expansão térmica é avaliada pelo coeficiente de dilatação térmica, que pode ser linear, bidimensional ou tridimensional. Para os polímeros, o coeficiente de dilatação térmico é elevado, destacando-se a borracha silicone. Desta forma, materiais poliméricos tendem a se expandir com o aumento da temperatura. A razão para este fato pode ser explicado pela mobilidade dos segmentos macromoleculares, onde átomos estão ligados por ligações covalentes, que é maior do que no caso de ligações iônicas (BIASOTTO MANO, 1991).

#### 6.5.1 Temperatura de Fusão ( $T_m$ )

Quando aquecidos, os polímeros fundem, partindo de um material sólido com estrutura ordenada de cadeias moleculares, para um líquido viscoso, com estrutura aleatória. A fusão de um polímero ocorre em uma faixa de temperaturas, e o comportamento do processo de fusão depende de como a amostra foi processada e da temperatura em que foi cristalizada (CALLISTER, 2002).

A temperatura de fusão cristalina é a temperatura em que regiões ordenadas de polímeros (cristalitos e esferulitos) se fundem e desagregam, ocasionando mudanças na cadeia polimérica. A temperatura de fusão para polímeros de alta cristalinidade é alta quando comparada à temperatura de fusão de polímeros amorfos. A fundição de um polímero afeta o volume específico do material, e é um parâmetro aplicado somente a materiais semicristalinos.

Polímeros termoplásticos apresentam temperatura máxima de fusão menor que 300°C, altamente inferiores à temperatura de fusão de materiais metálicos. Termorrígidos não fundem, mas se carbonizam com o aquecimento (BIASOTTO MANO, 1991).

#### 6.5.2 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

A transição vítrea está relacionada à região amorfa dos polímeros, e consiste em uma transição de segunda ordem. Esta transição representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares se torna restrita pela coesão intermolecular (BIASOTTO MANO, 1991).



Ou seja, há uma redução do movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares devido a diminuição da temperatura (CALLISTER, 2002).

Esta ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos, e os torna sólidos rígidos, partindo de uma borracha fundida. A temperatura na qual ocorre a transição do estado no qual apresenta características de uma borracha para o estado rígido consiste na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Esta afeta a rigidez, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica de um polímero (CALLISTER, 2002).

Abaixo da  $T_g$ , o polímero não tem energia para mudar sua estrutura. Ele se encontra em um estado vítreo, com alta dureza, rigidez e pouca tenacidade. Todas as borrachas tem  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente. Nos polímeros de uso geral, a  $T_g$  não ultrapassa  $110^\circ\text{C}$  (BIASOTTO MANO, 1991).

Quanto mais ramificada for a cadeia polimérica, maior será sua mobilidade e assim, menor será sua  $T_g$ . A razão entre temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea de um material polimérico está entre 0,5 e 0,8 (BIASOTTO MANO, 1991).

A temperatura de transição vítrea é utilizada para medir o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, entre outros.

### 6.5.3 Temperaturas de uso na Engenharia

Para polímeros amorfos, a temperatura de uso ( $T_{\text{uso}}$ ) é sempre menor que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Estes polímeros são rígidos à temperatura ambiente, como o PMMA (Polimetilmetacrilato).

Para polímeros com alta cristalinidade, a temperatura de uso é sempre muito menor do que a temperatura de fusão ( $T_m$ ), uma vez que, se estas forem próximas, há uma grande instabilidade da peça, pois ela pode começar a se fundir.

Muitos fatores afetam as temperaturas de fusão e de transição vítrea. Por exemplo, a presença de ligações duplas na cadeia, ou de anéis aromáticos, diminui a flexibilidade das cadeias, e assim, aumentam a temperatura de fusão dos materiais. Grupos laterais volumosos ou grandes também provocam o mesmo efeito, assim como a presença de grupos laterais polares. Um exemplo são as temperaturas de fusão do polipropileno ( $175^\circ\text{C}$ ) e do polietileno ( $115^\circ\text{C}$ ). O grupo lateral metil, no polipropileno, aumenta sua temperatura de fusão (CALLISTER, 2002).

Ainda, a temperatura de fusão é afetada pelo peso molecular - quanto maior for este, maior será a temperatura de fusão do polímero. Além disso, a fusão ocorre em uma faixa de

temperaturas, e não em uma temperatura específica, uma vez que o polímero é composto por moléculas que apresentam uma variedade de pesos moleculares (CALLISTER, 2002).

As ramificações laterais induzem defeitos no material cristalino, e assim, reduzem a temperatura de fusão dos polímeros. A presença de grupos polares laterais também aumenta a temperatura de fusão dos polímeros.

A temperatura de transição vítrea, por sua vez, é aumentada pela presença de grupos laterais volumosos, pela presença de átomos laterais polares e por ligações duplas na cadeia e grupos aromáticos na cadeia, que tendem a enrijecer a cadeia da molécula principal. Além disso, esta temperatura é aumentada pelo aumento do peso molecular, e diminuída pelo acréscimo de ramificações.

Por fim, a presença de plastificantes também afeta a temperatura de transição vítrea, uma vez que sua adição promove um afastamento entre as cadeias devido alojamento, o que provoca uma maior mobilidade das cadeias, e portanto, uma menor temperatura de transição vítrea (CALLISTER, 2002).

## 6.6 OUTRAS PROPRIEDADES

As demais propriedades dos polímeros podem ser esquematizadas de acordo com as seções a seguir.

### 6.6.1 Propriedades elétricas

Como os polímeros são maus condutores de calor, também são maus condutores de eletricidade, pois não possuem elétrons livres. De forma geral, os polímeros apresentam grande rigidez dielétrica, que por sua vez é uma propriedade indicativa do grau de isolamento que apresenta um material. O polietileno, por exemplo, tem rigidez dielétrica maior que a dos outros polímeros e cerâmicas.

Além disso, os polímeros apresentam constante dielétrica menor que a de vidros e cerâmicas. Esta propriedade infere sobre a energia eletrostática que pode ser armazenada em um capacitor que tem o material como dielétrico (BIASOTTO MANO, 1991).

### 6.6.2 Propriedades ópticas

A transparência à luz visível é apresentada por polímeros amorfos ou com baixo grau de cristalinidade. Plásticos comuns apresentam até 92% de transmitância, que consiste na razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio e a quantidade de luz que incide perpendicularmente à superfície. Materiais poliméricos cristalinos tornam-se translúcidos ou semi-opacos (BIASOTTO MANO, 1991).

### 6.6.3 Propriedades químicas

As propriedades químicas dos polímeros estão diretamente relacionadas com suas aplicações. Dentre as principais, destacam-se a resistência à oxidação, resistência à degradação térmica, radiação ultravioleta, resistência à água, à ácidos ou bases, solventes e inflamabilidade.

A resistência à oxidação é uma propriedade bastante procurada nos polímeros, e é encontrada em macromoléculas saturadas, como poliolefinas. Em se tratando de resistência à degradação térmica, polímeros clorados, como o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloreto de vinilideno) são muito sensíveis à temperatura, devido à fácil ruptura das ligações carbono-cloro (BIASOTTO MANO, 1991).

Polímeros pouco polares são mais sensíveis à solventes de mesma natureza química. O mesmo ocorre para polímeros polares - são sensíveis à solventes polares. Em termos de inflamabilidade, pode-se dizer que polímeros são bastante propensos à queima, o que lhes confere uma desvantagem em comparação com materiais cerâmicos ou metais. Sua inflamabilidade é diminuída em presença de anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas. Polímeros termorrígidos apresentam maior dificuldade de combustão (BIASOTTO MANO, 1991).

## 6.7 ADITIVOS

O incremento de aditivos à composição de um polímero visa sempre alguma aplicação específica do mesmo, em termos funcionais, visuais ou mecânicos. Dentre os aditivos tipicamente usados, destacam-se os materiais de enchimento, os agentes plastificantes, estabilizadores, corantes, agentes de cura, retardadores de chama, modificadores de impacto e lubrificantes.

Os enchimentos são adicionados com a intenção de melhorar o limite de resistência à tração e compressão, resistência à abrasão, tenacidade e estabilidade dimensional. Os enchimentos mais comumente utilizados são farinha de madeira, farinha e areia de sílica, argila, talco e calcário.

A adição de plastificantes tende a aumentar a flexibilidade, ductilidade e tenacidade dos polímeros, além de reduzir dureza e rigidez. São compostos não voláteis com alto ponto de fusão e baixo peso molecular. Os mais utilizados são copolímeros de acetato e cloreto de polivinila. A presença dos mesmos reduz a temperatura de transição vítrea dos polímeros.

Os materiais estabilizadores são adicionados aos polímeros com o intuito de mitigar a deterioração por oxidação, resultante de deterioração do material à luz (radiação ultravioleta) ou degradação pela presença de O<sub>2</sub> ou calor. De forma geral, evitam a formação de radicais livres.

Os lubrificantes são adicionados aos polímeros com o intuito de melhorar o escoamento e diminuição de aderência ao molde. Desta forma, reduzem o atrito do material com equipamentos de conformação. Alguns exemplos são os ésteres, ácidos graxos, silicones e óleo mineral.

Os agentes de cura são utilizados para a formação de polímeros termorrígidos. Alguns exemplos de agentes de cura são enxofre, peróxidos e óxidos metálicos.

Por fim, os retardadores de chama reduzem a inflamabilidade tradicional dos polímeros, podendo funcionar pela interferência no processo de combustão através da fase gasosa ou pela iniciação de uma reação química que causa um resfriamento na combustão ou encerramento da queima (CALLISTER, 2002).

## 7. POLÍMEROS NA ENGENHARIA

A utilização e produção de materiais poliméricos deu-se início na Idade Contemporânea (século XIX até o momento em que vivemos), posteriormente a experimentação de uso pelo homem de outros materiais, tais como vidro, cerâmica, metais e madeira. No início do século XX, provou-se que alguns materiais, produzidos pela Química e considerados como coloides, eram na verdade moléculas gigantes, resultantes do encadeamento de mais de 10000 átomos de carbono, e apresentavam repetições de pequenas unidades estruturais ao longo da cadeia principal, que hoje conhecemos como meros. Surgia então a definição de um polímero (BIASOTTO MANO, 1991).

A partir de sua descoberta, este material vem sendo aplicado em larga escala para concepção de materiais presentes em nosso cotidiano, devido suas características favoráveis e seu baixo custo. Neste contexto, com a ampliação gradativa de sua utilização, sua produção por via sintética também cresceu significativamente. As vias para obtenção de polímeros sintéticos são a poliadição, policondensação e modificação química, amplamente utilizada para confecção destes materiais para o uso na Engenharia, tanto individualmente quanto em sistemas mistos, mais complexos (BIASOTTO MANO, 1991).

Nas reações de poliadição, os polímeros são formados a partir de um único monômero, e geralmente apresentam ligações duplas em sua composição. Não há formação de subprodutos em reações desta categoria. Alguns exemplos são o polietileno (PE), poliestireno (PS), polipropileno (PP), teflon, etc.

Os polímeros oriundos de reações de condensação são formados pela união de dois ou mais tipos de monômeros, e ocorre em concomitância com a eliminação de outra molécula (normalmente água) e há formação de subprodutos. Estes polímeros apresentam, no geral, pesos moleculares mais baixos do que os polímeros de adição. Exemplos de polímeros de condensação são o policarbonato (PC), Poliamidas (PA), resina epóxida (ER), poliuretano (PU), etc.

As modificações químicas, por sua vez, acontecem sobre materiais poliméricos já existentes (naturais ou sintéticos), com o intuito de promover modificações de peso molecular, resistência mecânica, resistência química, etc. Alguns exemplos de polímeros resultantes de modificações são o nitrato de celulose (CN), poli(álcool vinílico) (PVAL), polietileno clorado (CPE), carboxi-metil-celulose (CMC), etc.

Para sistemas poliméricos simples, geralmente fazem-se usos de aditivos que lhes concedem características específicas, como resistência mecânica, às intempéries, menor inflamabilidade, etc. Para sistemas poliméricos mistos, pode-se realizar uma divisão em dois principais grupos: as ligas poliméricas, que apresentam como misturas miscíveis de diferentes polímeros, molecularmente homogêneas; e as misturas poliméricas, macroscopicamente heterogêneas, concebidas pela mistura de polímeros imiscíveis (BIASOTTO MANO, 1991).

Quanto à classificação dos polímeros de acordo com sua aplicação, os polímeros podem ser classificados como polímeros de ultra performance, polímeros de alta performance, polímeros de engenharia e commodities. Os polímeros denominados commodities são os mais produzidos, seguidos pelos polímeros de engenharia, alta performance e ultra performance, produção esta que é condizente com o nível de consumo de cada classe dos polímeros. Em ordem inversa, dá-se o valor agregado à cada classe.

## 7.1 COMMODITIES

Os polímeros denominados commodities, ou plásticos de comodidade, representam a maior produção total de plásticos no mundo. Estes plásticos podem ser tanto termorrígidos como termoplásticos, e apresentam grande variedade de combinações de propriedades, tais como rigidez, flexibilidade, ductilidade, etc. Além disso, os polímeros que se enquadram nesta classificação podem apresentar qualquer grau de cristalinidade, com inúmeras possíveis configurações moleculares (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Além disso, os commodities apresentam baixo custo de produção e de venda, e apresentam-se como polímeros altamente versáteis para moldagem e conformação. Podem ainda hospedar diversos tipos de aditivos. A moldagem é o método mais comum para a conformação de polímeros plásticos, e esta abrange técnicas como moldagem por compressão, transferência, insuflação, injeção e extrusão. A escolha da técnica de moldagem dar-se-á pela temperatura de trabalho, capacidade de escoamento, etc (CALLISTER, 2002).

Na moldagem por compressão, insere-se o polímero e seus aditivos em um molde do tipo macho e fêmea, para posterior aquecimento das peças. O molde é fechado, e calor e pressão são aplicados, fazendo com que o material plástico se torne viscoso e se ajuste conforme a forma do molde.

A moldagem por transferência, por sua vez, apresenta um primeiro derretimento dos ingredientes sólidos, realizada em uma câmara de transferência aquecida. Conforme acontece a injeção do material fundido, a pressão é distribuída sobre a superfície.

A moldagem por injeção consiste na alimentação de pellets sólidos do polímero a partir de uma moega para o interior de um cilindro, através de um êmbolo. Esta carga é empurrada para frente da câmara de aquecimento, onde o material termoplástico funde-se em um líquido viscoso, e em seguida, é impelido por um bico injetor para o interior da cavidade fechada do molde. Após findada a injeção, o molde é aberto e o material é retirado.

A extrusão consiste em um princípio semelhante à injeção, com a diferença do material injetado ser acomodado em um molde aberto, e não fechado, como no caso da injeção. Este é o método mais utilizado para conformação de estruturas com seções retas constantes, como é o caso de barras, tubos, canais de mangueira, filamentos, etc.

A insuflação é o método utilizado para a concepção de garrafas plásticas, semelhante ao método utilizado para conceber garrafas de vidro. Inicialmente um pedaço de tubo é extrudado. Ainda semi-fundido, é colocado em um molde de duas peças que possui a

configuração desejada para o recipiente. A peça oca, portanto, é moldada por insuflação de ar ou vapor sob pressão para o interior do tubo. A peça formada adquire o formato do molde.

Por fim, a fundição consiste em derramar o material plástico fundido em um molde e deixa-lo repousar até solidificação (CALLISTER, 2002).

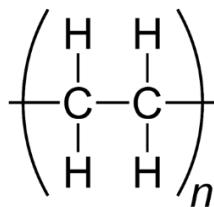
Os principais polímeros da categoria de commodities, que são termoplásticos, são o Poli (Cloro de Vinila) (PVC) e Poliestireno (PS), de estrutura molecular amorfa, o Polipropileno (PP), de estrutura molecular semicristalina, e o Polietileno (PE), amorfo (baixa densidade) ou semicristalino (alta densidade). Em termos de polímeros de comodidade termorrígidos, destacam-se o Poliuretano (PU) e as resinas epóxicas (BIASOTTO MANO, 1991).

Dentre os plásticos consumidos no Brasil em 2017, uma porcentagem de 31,9% deu-se pelo consumo de Polietileno, tanto de alta quanto de baixa densidade, 21,4% de Polipropileno, 13,6% de Poli (Cloro de Vinila) e 9,1% de Poliestireno, o que comprova o consumo majoritário de commodities em detrimento de outros tipos de plásticos (ABIPLAST, 2018).

#### 7.1.1 Polietileno (PE)

O polietileno, de célula unitária apresentada pela Figura 8, destaca-se por ser quimicamente resistente, mediante ao ataque de diversos produtos químicos, e por ser um bom isolante térmico. Além disso, apresenta dureza considerável e coeficiente de atrito relativamente baixo. Apresenta alta resistência ao desgaste (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Figura 8 – Polietileno



Por outro lado, este polímero apresenta baixa resistência mecânica e baixa resistência às intempéries (CALLISTER, 2002).

O polietileno pode ser apresentado em três formas:

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD), que apresenta cadeia linear, é semicristalino (cristalinidade de até 95%),  $T_m = 130-135^\circ\text{C}$  e peso molecular de aproximadamente

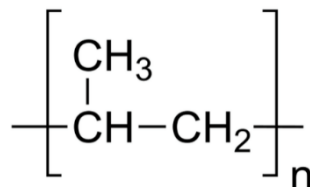
200.000 g/mol. Este polímero é termoplástico, rígido, com moderada resistência ao impacto, branco e opaco. É utilizado para concepção de contentores, bombonas, tanques de combustível, tubos para distribuição de água e gás, fitas para lacres de embalagem e material hospitalar.

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), que apresenta cadeia ramificada, baixa cristalinidade (até 60%),  $T_m = 109 - 125^{\circ}\text{C}$  e peso molecular de aproximadamente 50.000 g/mol. Esta é a versão mais leve e flexível do PE, com alta resistência ao impacto e alta flexibilidade. Apresenta-se como um polímero translúcido, branco, e é utilizado para fabricação de embalagem de produtos químicos, alimentícios e farmacêuticos, filmes para embalagem em geral, utensílios domésticos, brinquedos, etc.
- Polietileno de Ultra Peso Molecular, com  $T_m = 135^{\circ}\text{C}$ , cristalinidade de até 45% e altíssimo peso molecular, de 3.000.000 – 6.000.000 g/mol, utilizado para concepção de máquinas para a indústria de alimentos e mineração, engrenagens, revestimento de pistas e pisos de esporte, implantes e ossos artificiais. Este é considerado um plástico de engenharia (BIASOTTO MANO, 1991).

#### 7.1.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP), de estrutura molecular ilustrada pela Figura 9, é um polímero marcado por alta resistência química e a solventes, de baixíssimo custo. Este polímero apresenta peso molecular na faixa de 80.000 – 500.000 g/mol,  $T_m$  de 165-175°C, sendo maior que a do polietileno, e tem coloração branca opaca. Sua cristalinidade varia entre 60 e 70% (BIASOTTO MANO, 1991).

Figura 9 – Polipropileno



Este polímero destaca-se por sua grande maleabilidade, o que lhe concede fácil moldagem, resistência à distorção pelo calor, resistência à fadiga e excelentes propriedades elétricas. Por outro lado apresenta baixa resistência à luz ultravioleta (CALLISTER, 2002).

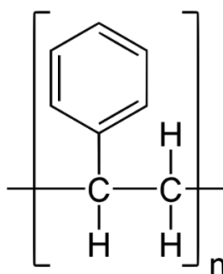


Em termos de aplicações, o PP é utilizado amplamente para a fabricação de garrafas esterilizadas, bandejas de gelo, materiais para películas de embalagens, brinquedos, tubos para a carga de caneta esferográfica, seringas de injeção descartáveis, etc (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

### 7.1.3 Poliestireno (PS)

O Poliestireno, ilustrado pela Figura 10, é um polímero que se assemelha muito ao vidro. Apresenta elevada rigidez, baixa resistência à solventes orgânicos e à intempéries, com baixo custo. Apresenta peso molecular de aproximadamente 200.000 g/mol e  $T_m = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bem mais elevada que os outros polímeros apresentados nas seções anteriores.

Figura 10 – Poliestireno



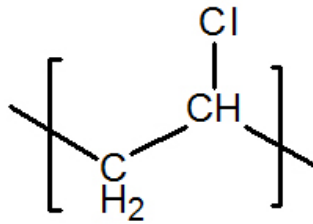
Este polímero é termoplástico e amorfo, transparente e incolor. Possui ótimas propriedades óticas, devido sua transparência, boa estabilidade térmica e dimensional, e é relativamente barato (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Em termos de aplicação, é utilizado nas mais diversas formas: expandido, com maior resistência ao impacto, com maior resistência térmica ou em forma transparente. É utilizado para fabricação de azulejos de parede, caixas de bateria, brinquedos, painéis de iluminação interna, carcaça de instrumentos, embalagens rígidas para cosméticos, isolamento ao frio, etc (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

### 7.1.4 Poli (Cloro de Vinila) (PVC)

O poli (cloro de vinila), ilustrado pela Figura 11, é um polímero de peso molecular na faixa de 50.000 – 100.000 g/mol, com temperatura de fusão cristalina de  $273^{\circ}\text{C}$  e baixa cristalinidade (de 5 a 15%). Apresenta-se como um polímero incolor, transparente e termoplástico.

Figura 11 - Poli (Cloro de Vinila)



É um polímero de baixa resistência térmica, com possibilidade de formar tanto peças rígidas quanto flexíveis, com adição de plastificante (requer aditivação para ser processado). Tem baixo custo e são suscetíveis à distorção térmica. Além disso, tem longo ciclo de vida de suas aplicações (entre 15 e 100 anos).

Em termos de aplicações, este polímero é empregado em revestimento de pisos, tubulações, isolamento elétrico de fios, mangueiras de jardim, esquadrias para janelas, embalagens rígidas e transparentes, bolsas e roupas de couro artificiais, bolsas, canecas, sapatos, etc (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

## 7.2 POLÍMEROS DE ENGENHARIA

Os polímeros de engenharia apresentam módulo elástico elevado a temperaturas relativamente altas, com ampla oportunidade de substituição dos materiais tradicionais, pelos principais motivos:

- Peso reduzido, comparado a cerâmicas e metais;
- Facilidade de fabricação e processamento;
- Eliminação de tratamento anticorrosivo;
- Alta resistência ao impacto;
- Bom isolamento elétrico;
- Menor custo energético de fabricação e transformação e
- Custo de acabamento reduzido.

Para todos os plásticos de engenharia, é possível observar uma relação existente com a sua estrutura química e as propriedades apresentadas. Assim, todos os plásticos de engenharia são termoplásticos, de fácil processamento. Todos apresentam boa resistência mecânica e

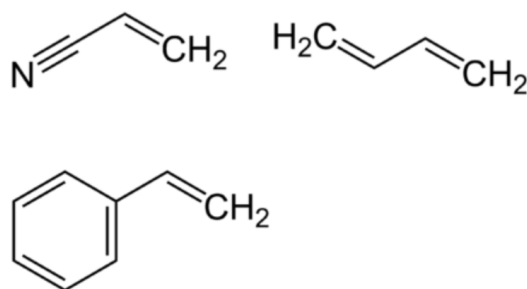
resistência a químicos. Ainda, a ausência de saturação olefínica traz características de resistência à oxidação e a intempéries (BIASOTTO MANO, 1991)

Dentre os principais polímeros desta categoria, destacam-se o Polimetilmetacrilato (PMMA), Poli (Tereftalato de etileno) (PET), Celulose bacteriana (CB), Policarbonato (PC), Acrilonitrila butadieno estireno (ABS), Poliamidas alifáticas (nylons) e Polietileno de ultra peso molecular (PEUAPM).

### 2.2.1 Acrilonitrila butadieno estireno (ABS)

Este polímero, de estrutura molecular representada pela Figura 12, tem destaque pela sua característica termoplástica, que lhe concede excepcional resistência e tenacidade e resistência à distorção térmica. É rígido e leve. Além disso, apresenta boas propriedades elétricas. É inflamável e solúvel em alguns solventes orgânicos.

Figura 12 - Acrilonitrila butadieno estireno



Em termos de aplicações, este material é empregado para fabricação de revestimentos e refrigeradores, equipamentos para grama e jardins, brinquedos, painéis automotivos e dispositivos de segurança para autoestradas (CALLISTER, 2002).

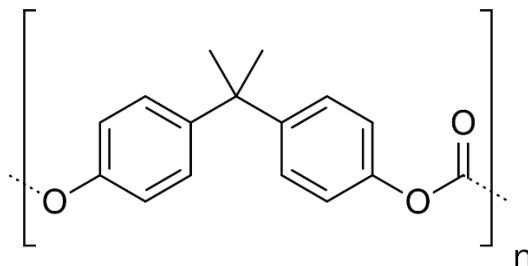
### 7.2.2 Policarbonato (PC)

Reconhecido pela sua elevada resistência ao impacto, o policarbonato, de estrutura molecular apresentada pela Figura 13, é um plástico da família dos poliésteres aromáticos.

Os monômeros constituintes deste polímero são o fosfogênio e o 4,4-difenilol-propano (também conhecido como bisfenol A), tem peso molecular de 10.000 – 30.000 g/mol, T<sub>m</sub> = 268°C e baixíssima cristalinidade. É incolor, transparente e termoplástico. Além de resistente ao impacto, este polímero apresenta boa estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas,

boa resistência ao escoamento sob carga e resistência a chama. É um dos três plásticos de engenharia mais importantes.

Figura 13 – Policarbonato

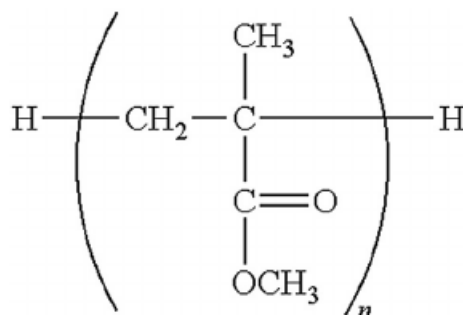


Em termos de aplicações, é utilizado em placas resistentes ao impacto, janelas de segurança, escudos de proteção, capacetes, componentes elétricos e eletrônicos, partes do interior de aeronaves, artigos esportivos, coletes à prova de balas, peças externas para os carros, lentes de grau, etc (BIASOTTO MANO, 1991).

### 7.2.3 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Este polímero, de estrutura molecular representada na Figura 14, apresenta excepcional transmissão de luz e resistência às intempéries, sem destaque às demais propriedades mecânicas (CALLISTER, 2002).

Figura 14 – Polimetilmetacrilato



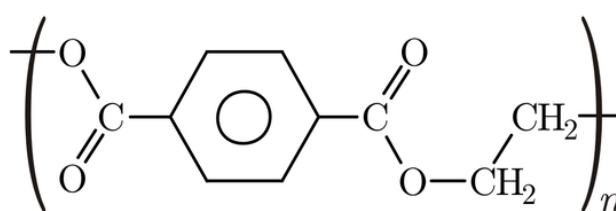
O PMMA apresenta elevado peso molecular, na faixa de 500.000 – 1.000.000 g/mol,  $T_m = 160^\circ\text{C}$  e baixíssima cristalinidade. Apresenta boa resistência química. Em termos de aplicação, destaca-se na fabricação de placas de sinalização, calotas e janelas de avião, letreiros, redomas de instrumentos, luminárias, lentes de grande dimensão para projetores,

painéis, fibras óticas, entre outros (BIASOTTO MANO, 1991). Há um tempo atrás, este polímero também era utilizado com finalidades estéticas.

#### 7.2.4 Poli (tereftalato de etileno) (PET)

O PET, de estrutura molecular apresentada pela Figura 15, é um polímero bastante conhecido, justamente por causa de sua intensa aplicação na fabricação de garrafas plásticas, e é constituído por dois principais monômeros: o glicol etilênico e o tereftalato de dimetila.

Figura 15 – Poli (tereftalato de etileno) e seus monômeros



Seu peso molecular varia entre 15.000-42.000 g/mol, e sua cristalinidade é de até 40%. A faixa de temperatura de fusão cristalina é de 250-270 °C. Apresenta-se como um sólido translúcido, opaco e branco.

Possui elevada resistência mecânica, o que o torna uma das películas plásticas mais resistentes. Além disso, apresenta grande resistência térmica e química (à umidade, ácidos, graxas, óleos e solventes), e possibilidade de se apresentar tanto no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino (translúcido) e altamente cristalino (opaco).

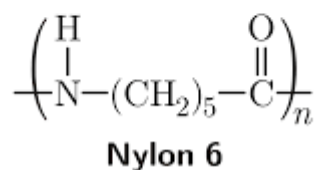
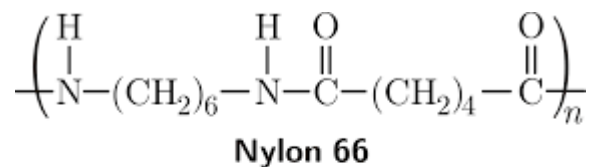
Em termos de aplicações, destaca-se na concepção de fitas de gravação magnética, vestimentas, cordões de pneus de automóveis, garrafas de bebidas, mantas para filtros industriais, embalagens de cosméticos e fármacos, carcaças de bomba, carburadores, interior de fornos micro-ondas, limpadores de para-brisa, etc (BIASOTTO MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

#### 7.2.5 Poliamidas alifáticas (PAs)

As poliamidas alifáticas, PA-6, PA-6,6 também são conhecidas como nylon-6 e nylon 6,6, apresentadas na Figura 16. Possuem peso molecular na faixa de 10.000-30.000 g/mol,

cristalinidade de até 60% e Tm de 215-220°C para PA-6 e 250-260 °C para PA-6,6. Suas colorações são amareladas e translúcidas.

Figura 16 – PAs



Em termos de propriedades, os nylons apresentam grande resistência mecânica e resistência à fadiga, impacto e à abrasão, baixo coeficiente de fricção, resistência ao escoamento sobre carga, resistência química e a solventes não ácidos, alta absorção de umidade.

Em relação às aplicações, esta classe de polímeros é comumente utilizada na fabricação de mancais, engrenagens, buchas, cabos e puxadores, revestimentos para fios e cabos, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, malhas para roupas, linhas de pesca, raquetes, bases de esqui, rodas de bicicleta, entre outros (BIASOTTO MANO, 1991).

### 7.3 POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

Os plásticos de alto desempenho são plásticos com propriedades superiores aos plásticos de uso geral da engenharia, e possuem algumas características adicionais, além de grande importância tecnológica.

De forma geral, esta categoria de polímeros apresenta grande termoplaticidade, devido a estruturas lineares, não reticuladas, o que concede à estes materiais facilidade de moldagem pelos processos usuais da indústria. Além disso, apresentam grande resistência mecânica, devido a alta rigidez, elevado módulo de elasticidade e grande dureza. Deformam-se pouco por tração e compressão, devido sua estrutura pouco flexível.

São resistentes a temperaturas elevadas, justamente por causa das cadeiras aromáticas que integram suas estruturas moleculares. Além disso, apresentam grande resistência às

intempéries e à oxidação, e possuem característica auto-retardante de chama, devido a ausência de cadeias parafínicas e presença de estrutura aromáticas. Em sua queima, geram pouca fumaça.

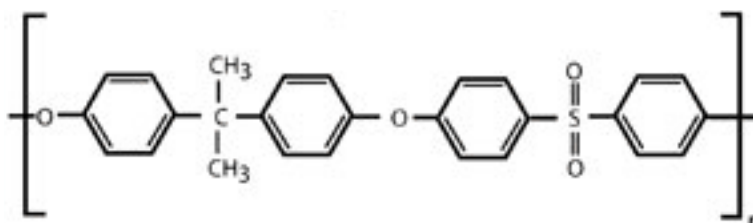
Possuem boa estabilidade dimensional, devido elevada rigidez e devido ao baixo coeficiente de expansão térmica. São resistentes à abrasão e às radiações eletromagnéticas.

Suas propriedades variam de acordo com aplicações específicas (BIASOTTO MANO, 1991). De forma geral, destacam-se entre os principais polímeros de alta performance as Polisulfonas e as Poliamidas Aromáticas.

### 7.3.1 Polissulfona (PSF)

As polissulfonas são polímeros aromáticos, derivados de três diferentes monômeros: 4,4-dicloro-difenil-sulfona, sal de sódio do 4,4-difenilol-propano e 4-cloro sulfonil-bifenila, e possuem estrutura molecular apresentada pela Figura 17. Através da combinação destes, podem-se criar 2 estruturas de PSF diferentes. O peso molecular destes polímeros é aproximadamente 25.000 g/mol, e a temperatura de fusão cristalina varia em uma faixa de 185 – 220 °C. Apresentam coloração amarelada, transparente e baixa cristalinidade.

Figura 17 – Polissulfona (PSU)



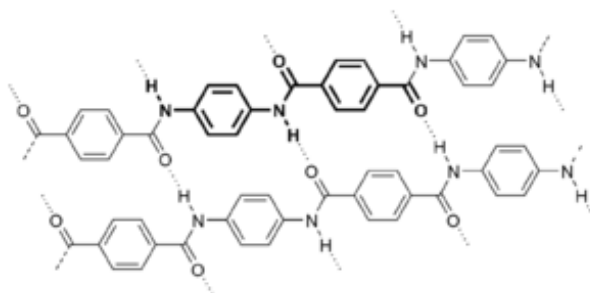
São materiais muito resistentes à temperatura, com alta rigidez, estabilidade dimensional, resistência ao escoamento, estabilidade química e propriedade auto-retardante de chama.

De forma geral, as polisulfonas são empregadas em substituição ao vidro e à cerâmica, em carcaças de secadores de cabelo, indicadores luminosos, conectores elétricos para alta temperatura, circuitos impressos, material esterilizável para uso médico, entre outros. Em compósitos, são utilizadas para a fabricação de fibras de vidro ou de carbono (BIASOTTO MANO, 1991).

### 7.3.2 Poliamidas Aromáticas (PPTA)

Diferentemente das poliamidas alifáticas, as poliamidas aromáticas possuem anéis aromáticos em sua estrutura molecular, como o próprio nome sugere. Estes polímeros são formados pela combinação de 5 monômeros diferentes. Sua estrutura molecular é ilustrada pela Figura 18.

Figura 18 - Poliamida Aromática (Kevlar)



O peso molecular desta molécula gira em torno de 70.000 g/mol, enquanto a temperatura de fusão cristalina é de 400 a 550 °C. Desta forma, este material é um polímero de alta cristalinidade, com coloração amarelada e opaca.

Como principais características, a alta resistência ao calor é um grande destaque, uma vez que a molécula suporta temperaturas de até 550°C, devida sua alta temperatura de fusão cristalina. Possui característica retardante de chama e altíssimo módulo de elasticidade.

Muitas vezes, é utilizada como fibra em compósitos; É sensível à radiação ultravioleta, e tem excelentes propriedades dielétricas. Além disso, apresenta alta resistência à abrasão e corrosão.

Em se tratando de aplicações, além das fibras, este material é empregado na fabricação de jaquetas e capacetes à prova de balas, na indústria aeroespacial no isolamento elétrico de motores, em cabos e tubulações submarinas na indústria petrolífera, entre outros (BIASOTTO MANO, 1991).

### 7.4 Polímeros de ultra desempenho

Esta classe de polímeros apresenta propriedades mecânicas e térmicas melhoradas em relação aos polímeros de alto desempenho. São empregados de forma ainda mais específica, e



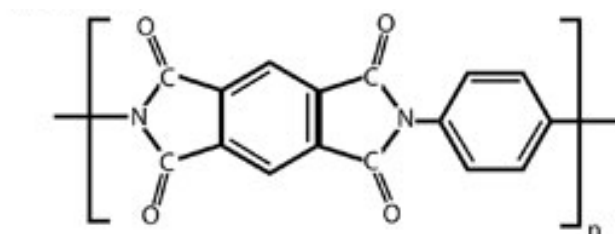
apresentam grande dificuldade em seu processamento e elevado custo de produção e comercialização.

Como destaque a esta categoria, apresentam-se os polímeros Poli-imidas e Policetonas.

#### 7.4.1 Poli-imidas (PI)

Estes polímeros são oriundos de 8 diferentes monômeros, formando 3 principais estruturas, conforme apresentado pela Figura 19. Possuem peso molecular variando na faixa de 15.000 – 60.000 g/mol, com cristalinidade variável. Além da variação de cristalinidade, também podem variar quanto ao seu comportamento térmico; podem assumir característica termoplástica ou termorrígida, o que lhes concede ampla aplicabilidade.

Figura 19 – Poli-imidas



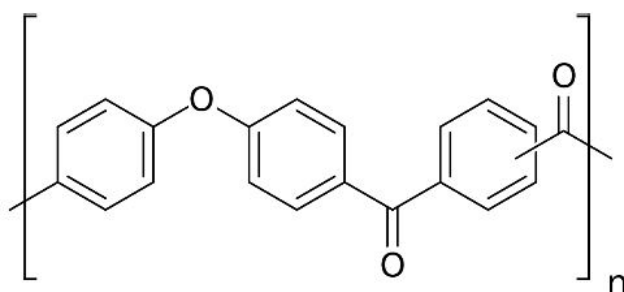
Apresentam excelentes propriedades mecânicas e estabilidade dimensional e térmica. São altamente resistentes à oxidação, ao ataque químico e ao desgaste. Possuem, baixo coeficiente de atrito e também são auto-retardantes de chama, com boas propriedades elétricas.

Suas principais aplicações estão interligadas à substituição do vidro e metais para condições de alto desempenho nas indústrias eletroeletrônicas, automobilística, naval, aeroespacial e embalagem, como anéis de pistão, sedes de válvula, eixos, partes de motores, vernizes anticorrosivos, partes de geradores e condensadores, etc (BIASOTTO MANO, 1991).

#### 7.4.2 Policetonas (PK)

As policetonas, também conhecidas como poli (éter-cetonas)/poli (éter-éter-cetonas)/poli (éter-cetona-cetonas) (PEK)/(PEEK)/(PEKK), são estruturas originárias da combinação de 3 diferentes monômeros, de acordo com a Figura 20. Seus pesos moleculares tem grande variação, assim como suas temperaturas de fusão cristalina. A cristalinidade destas estruturas varia de 35 a 40%, enquanto a coloração varia de amarelada e opaca para PEK até acinzentada e opaca para PEEK.

Figura 20 – Policetonas (PEEK)



Dentre as propriedades marcantes, estes polímeros apresentam grande resistência térmica e mecânica, mesmo a altas temperaturas. São resistentes à solventes e possuem ótima estabilidade dimensional. Diferentemente das poli-imidas, são de fácil processamento, a 340-440 °C.

Entre as principais aplicações, destacam-se por integrarem compósitos de alto desempenho com até 40% de fibra. São utilizadas para fabricar partes de automóveis, placas de compressores, partes estruturais de aeronaves, cabos para aeronaves espaciais, conectores em planta de energia nuclear, filmes para circuito impresso, bombas para líquido corrosivo, dentre outras (BIASOTTO MANO, 1991).

#### 7.5 BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS VERDES E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Devido ao descarte inapropriado de materiais poliméricos não biodegradáveis, provenientes de fontes fósseis, assim como a limitada oferta de matérias-primas para a fabricação dos mesmos, surgem os polímeros verdes, os polímeros biodegradáveis e os biopolímeros. Estes materiais apresentam-se como uma alternativa para a utilização de

plásticos de origem fóssil, e estão cada vez mais ganhando mercado e visibilidade na economia internacional.

Os biopolímeros são polímeros ou co-polímeros oriundos de matérias-primas de fontes renováveis, tais como a milho, cana-de-açúcar, celulose e quitina. Fontes renováveis possuem ciclo de vida mais curto em relação à fontes fósseis. Em relação as principais vantagens da utilização dos biopolímeros, estão o menor impacto ambiental para sua fabricação; a escassez do petróleo e o aumento do seu preço. Alguns exemplos de biopolímeros são o Polipropileno originário do Amido, o Poli (ácido láctico) (PLA), dentre outros (BRITO et al., 2011).

Os polímeros biodegradáveis, por sua vez, não se originam necessariamente de fontes renováveis. Estes polímeros são materiais que se degradam mediante a ação de microorganismos, sob condições favoráveis. Alguns exemplos de polímeros biodegradáveis de origem verde são o PHB (polihidroxibutirato), e o PHB-HV (polihidroxibutirato-co-veterato). Para biodegradáveis de origem fóssil, podem-se citar os PCL (policaprolactonas) e as polisteramidas (BRITO et al., 2011).

Por fim, os polímeros verdes são aqueles que, durante sua síntese, processamento ou degradação, produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. Ou seja, utilizam rotas verdes para serem fabricados. Alguns exemplos são o Polietileno Verde (PE), e o Poli (cloreto de vinila) Verde (PVC) (BRITO et al., 2011).

## 7.6 ELASTÔMEROS

Os elastômeros são polímeros que necessariamente possuem ligações cruzadas em sua estrutura. Para obtenção de um comportamento elastomérico, podem ser submetidos à um processo de vulcanização, que é realizado através de uma reação química irreversível. Neste processo, muitas vezes são adicionadas moléculas de enxofre ao polímero, para a criação das ligações cruzadas.

A borracha não vulcanizada é mole e pegajosa, apresentando resistência ruim à abrasão. A vulcanização, portanto, melhora o módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência a degradação por oxidação (CALLISTER, 2002).

Dentre os principais polímeros elastômeros utilizados na Engenharia, podem ser citados o Poli-isopreno natural, o Estireno-butadieno, o acrilonitrila-butadieno, o cloro-preno e polissiloxano.

### 7.6.1 Poli-isopreno natural

Este material corresponde a borracha natural. Possui alongamento variando entre 500 e 760%, e pode ser utilizado em uma faixa útil de temperatura de 60 a 120 °C. Apresenta excelentes propriedades físicas, boa resistência ao corte, ao entalhe e à abrasão, baixa resistência ao calor, e boas propriedades elétricas.

Em termos de aplicação, é empregado na fabricação de pneus, tubos, biqueiras, solas, juntas e gaxetas (CALLISTER, 2002).

#### 7.6.2 Estireno-Butadieno

Este material trata-se de um copolímero, com alongamento de 450 a 500% e faixa de temperatura de trabalho de 60 a 120°C. Apresenta excelente resistência à abrasão. Não possui resistência ao óleo, ozônio ou ao tempo. Apresenta propriedades elétricas regulares. Suas aplicações são as mesmas da borracha natural (CALLISTER, 2002).

#### 7.6.3 Acrilonitrila-butadieno

Este material, assim como o estireno-butadieno, é um copolímero. Apresenta faixa de temperatura de trabalho de 50 a 150 °C, com alongamento de 400 a 600%. Diferentemente do polímero citado, possui grande resistência à óleos vegetais, animais e de petróleo. Suas propriedades mecânicas são ruins a baixas temperaturas.

Em termos de aplicação, é utilizado para fabricação de mangueiras para gasolina, produtos químicos para óleo e vedação, biqueiras e solas (CALLISTER, 2002).

#### 7.6.4 Cloropreno

O cloropreno é um polímero com larga faixa de alongamento, de 100 a 800%, e pequena faixa de temperatura de trabalho, de 50 a 105°C. Apresenta excelente resistência ao ozônio, ao calor e às intempéries, além de boa resistência ao óleo e chamas.

Em geral, este polímero é utilizado para a fabricação de fios e cabos, revestimentos para tanques de produtos químicos, correias, mangueiras, vedações e gaxetas (CALLISTER, 2002).

#### 7.6.5 Polissiloxanos

Os polissiloxanos, também conhecidos como silicones, possuem larga faixa de alongamento, também de 100 a 800%, e ampla faixa de temperatura de trabalho, de 115 a 315 °C. Esta ampla faixa de temperaturas pode ser explicada pela sua excelente resistência a altas e baixas temperaturas. Além disso, apresenta excelentes propriedades elétricas.

Em se tratando de aplicações, os silicones são empregados como isolamento térmico para temperaturas altas e baixas, vedações, diafragmas, tubos para uso com alimentos e para fins medicinais (CALLISTER, 2002).

## 7.7 COMPÓSITOS

Os compósitos consistem em um material multifásico feito artificialmente, unindo diferentes origens de materiais, com o intuito de promover uma ação combinada, levando em consideração as propriedades requeridas de cada fase do compósito. Um compósito pode ser formado pela combinação de vários metais, cerâmicas e polímeros, geralmente fabricados com o objetivo de melhorar características mecânicas como rigidez, tenacidade e resistência às condições ambientais e altas temperaturas.

Compósitos de duas fases apresentam uma fase chamada matriz, que consiste em uma fase contínua, que envolve a outra fase, denominada fase dispersa.

Um exemplo de compósito são as variadas fibras utilizadas na engenharia, que geralmente combinam fibras minerais com resinas poliméricas. Outro exemplo de um complexo compósito utilizado na atualidade é o esqui, que agrega diversos componentes a uma base de carbono comprimido e um acabamento com o polímero ABS, incluindo fibras de vidro, que agregam resistência à torção, e poliuretano, que tem função amortecedora (CALLISTER, 2002).

## 7.8 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Devida a ampla aplicação dos materiais poliméricos no dia-a-dia do mundo moderno, seu consumo e seu descarte crescem em taxas proporcionais à sua produção. Em termos de consumo no Brasil, os polímeros PE, PP, PET, PS e PVC apresentam-se como uma porcentagem de 90% do consumo total de plásticos no país.

De modo geral, com o aumento significativo do consumo destes materiais, há o surgimento de uma preocupação com seu descarte. Neste contexto, a reciclagem de polímeros

surge como uma alternativa viável e necessária para garantir a sustentabilidade do consumo e da utilização. Entretanto, a mesma é restrita, sendo possível apenas para polímeros termoplásticos.

As indústrias mais interessadas em reciclar seus resíduos são as dos segmentos e embalagem e automotivo. Dentre as metodologias envolvidas na reciclagem dos polímeros, podem-se destacar quatro principais:

*Reciclagem primária:* conversão de polímeros industriais por processos padrão, para formação de produtos com características equivalentes aos polímeros virgens.

*Reciclagem secundária:* conversão de polímeros oriundos de resíduos sólidos urbanos pela combinação de processos em produtos que tenham menor exigência em qualidade como o polímero virgem. Um exemplo é a conversão de embalagens de PP em sacos de lixo.

*Reciclagem terciária:* consiste na conversão de resíduos poliméricos em insumos químicos ou combustíveis a partir de processos tecnológicos.

*Reciclagem quaternária:* processo de processamento de polímeros através de incineração, com o intuito de geração de energia (DA SILVA SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

A reciclagem mecânica dos polímeros inclui etapas físicas do processamento dos polímeros, como separação dos resíduos, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento. O reprocessamento, por sua vez, pode ser realizado por meio de extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, dentre outros.

Por outro lado, a reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), métodos catalíticos ou térmicos (pirólise ou utilização de catalisadores seletivos), ou métodos térmicos (pirólise, gaseificação ou hidrogenação).

Quando a reciclagem do resíduo não é prática ou econômica, a alternativa mais viável é a incineração. Entretanto, esta técnica não é recomendada para polímeros halogenados, uma vez que sua queima pode liberar ácidos (como HCl e HF), e também pela emissão de dioxinas e furanos, altamente tóxicos para a saúde humana (DA SILVA SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **6 plásticos (polímeros) mais consumidos no Brasil em 2017**. Disponível em: <[afinkopolimeros.com.br/6-plasticos-mais-consumidos-em-2017/](http://afinkopolimeros.com.br/6-plasticos-mais-consumidos-em-2017/)>. Acesso em: 9 set. 2019.

BIASOTTO MANO, E. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: [s.n.].

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **REMAP - Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, n. 5, p. 127–139, 2011.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5. ed. Utah, EUA: LTC Editora, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Carlos: [s.n.]. v. 1

CIMM. **Ensaaios Mecânicos**. Disponível em: <[https://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6519#.XWV3MuhKiM8](https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6519#.XWV3MuhKiM8)>. Acesso em: 27 ago. 2019.

DA SILVA SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

PASSATORE, C. R. **Química Dos Polímeros**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <[www.etectiquatira.com.br](http://www.etectiquatira.com.br)>.

TERRA RUCHERT, C. **Ensaaios Mecânicos dos Materiais – Compressão e Torção**. São Carlos: [s.n.].