



**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

## **MATERIAIS POLIMÉRICOS**

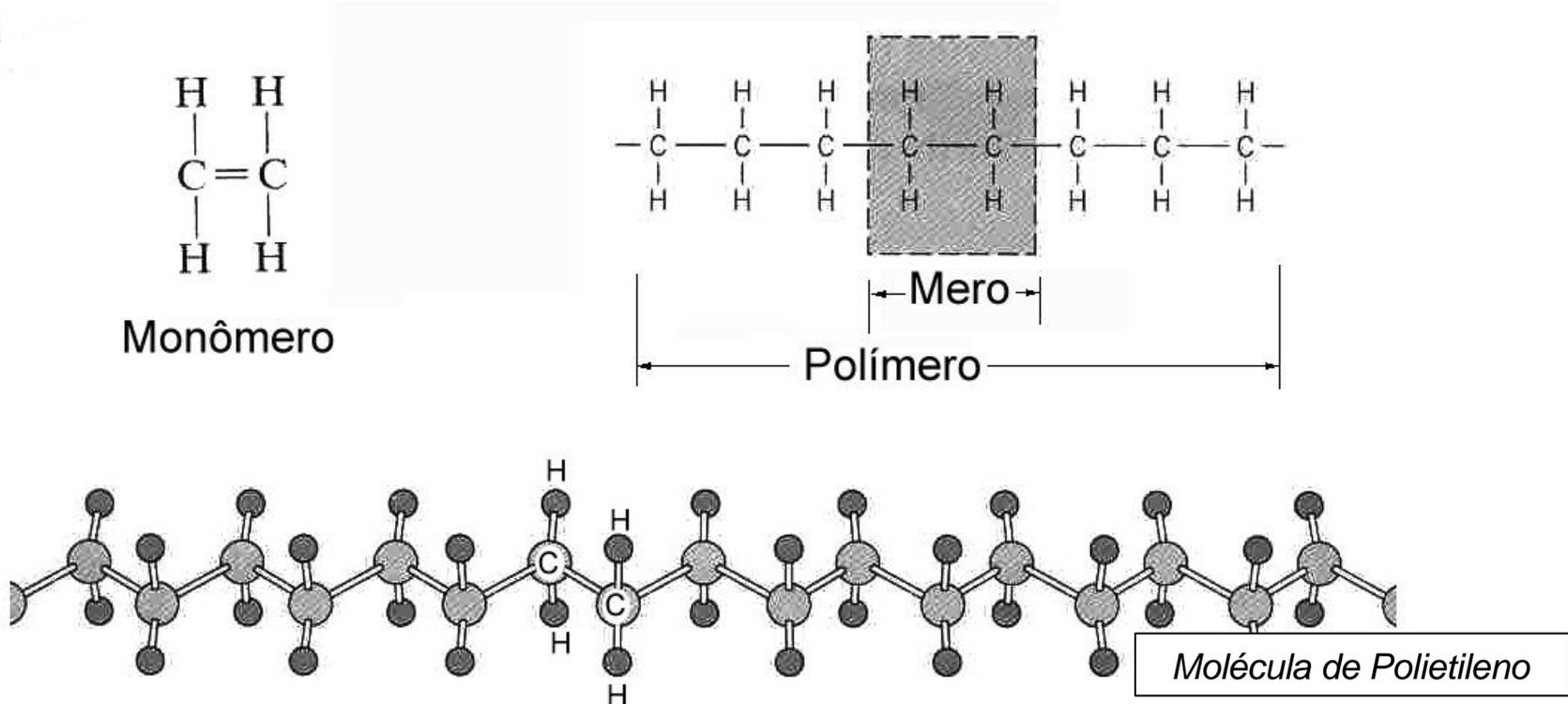
**PMT 2100 - Introdução à Ciência dos  
Materiais para Engenharia  
2º Semestre de 2005**

## Roteiro da Aula

- Química das moléculas poliméricas
- Estrutura dos polímeros
  - Estrutura da cadeia
  - Microestrutura
- Propriedades Térmicas
- Processamento de polímeros

## Definições : Mero, Monômero, Polímero

- **Moléculas dos polímeros:** nos polímeros, as moléculas (macromoléculas) são constituídas por muitas unidades ou segmentos repetidos, que são chamadas meros.
- **Monômero:** molécula constituída por um único mero.
- **Polímero:** macromolécula constituída por vários meros.
- **Polimerização:** reações químicas intermoleculares pelas quais os monômeros são ligados, na forma de meros, à estrutura molecular da cadeia.



# POLIMERIZAÇÃO

4

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

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

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



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



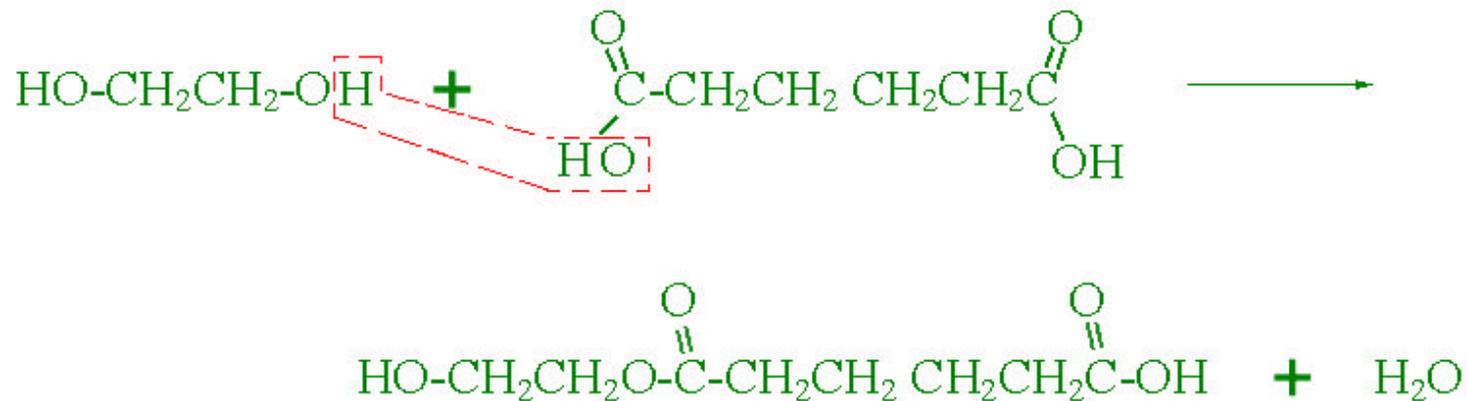
3) **Terminação** da reação:



# Polimerização

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

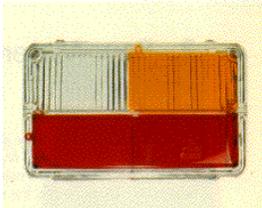
Exemplo: formação do poliéster (reação entre hidroxila e carboxila)



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

# Monômeros e polímeros mais comuns

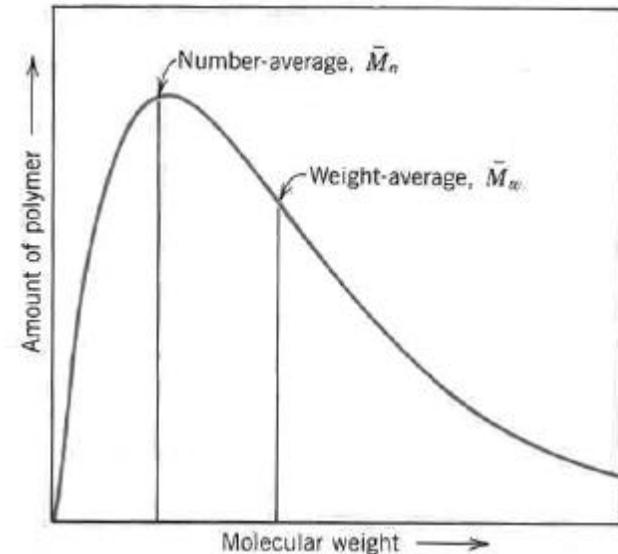
6

Monômero	Nomenclatura	Polímero	Nomenclatura
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Metacrilato de metila (2-metil-propenoato de metila)		Polimetacrilato de metila (acrílico)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Estireno (vinilbenzeno)		Poliestireno (PS)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etileno (eteno)		Polietileno (PE)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propileno (propeno)		Polipropileno (PP)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Cloreto de vinila (cloroeteno)		Policloreto de vinila (PVC)

# Massa molar

7

- Um polímero é constituído de longas cadeias de tamanho não-uniforme. Nele existe uma quantidade (i) de cadeias com massas molares iguais ( $M_i$ ).



Massa molar numérica média:

$$\overline{M}_n = \sum_i x_i M_i$$

onde:  $x_i$ , *fração numérica do total de moléculas que possuem massa  $M_i$  (massa molar da cadeia  $i$ )*

Massa molar ponderada média:

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

onde:  $w_i$ , *fração em massa do total de moléculas que possuem massa  $M_i$  (massa molar da cadeia  $i$ )*

# Polidispersão e Grau de Polimerização

8

- **Polidispersão**: relação entre a massa molar numérica média e a massa molar ponderada média.
  - Quanto mais variados forem os tamanhos das moléculas, maior será a polidispersão (que sempre é maior que 1)
  - Quando os tamanhos das cadeias são próximos, a polidispersão é aproximadamente 1.

Polidispersão molecular:  $MWD = \overline{M}_w / \overline{M}_n$

- O **Grau de Polimerização** ( $n$ ) representa a quantidade média de meros existentes numa molécula (tamanho médio da cadeia):

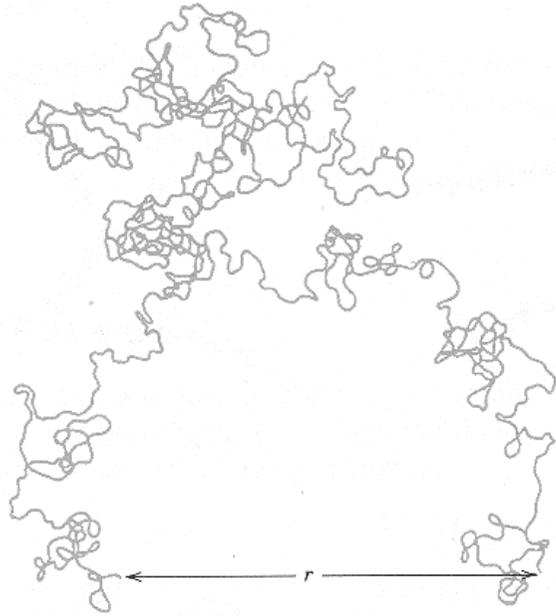
Grau de polimerização:  $n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}}$  ou  $n_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{m}}$

onde:  $\overline{M}_n$  , massa molar numérica média

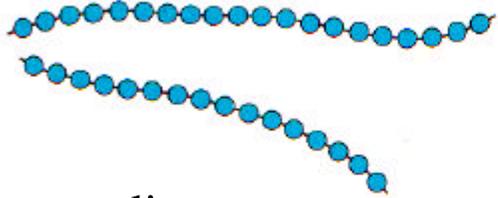
$\overline{M}_w$  , massa molar ponderada média

$\overline{m}$  , massa molar do mero

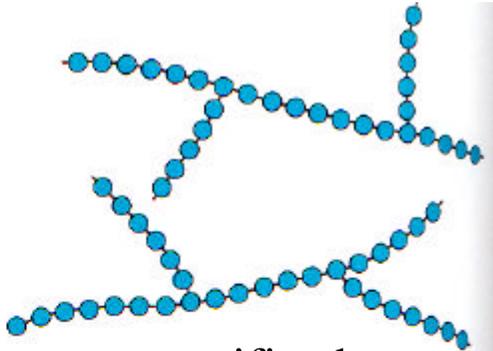
*Macromolécula contendo espirais e dobras aleatórias produzidas por rotações das ligações da cadeia*



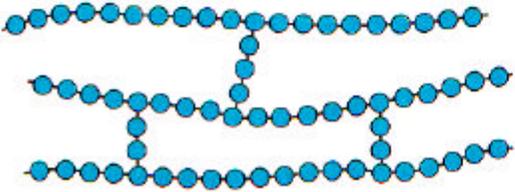
*Estrutura molecular*



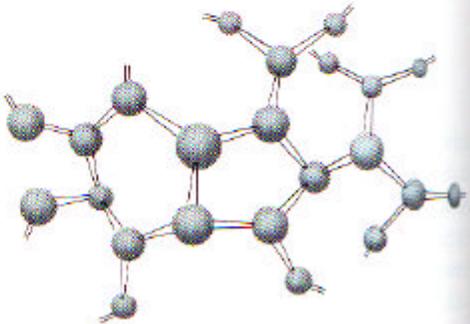
linear



ramificada

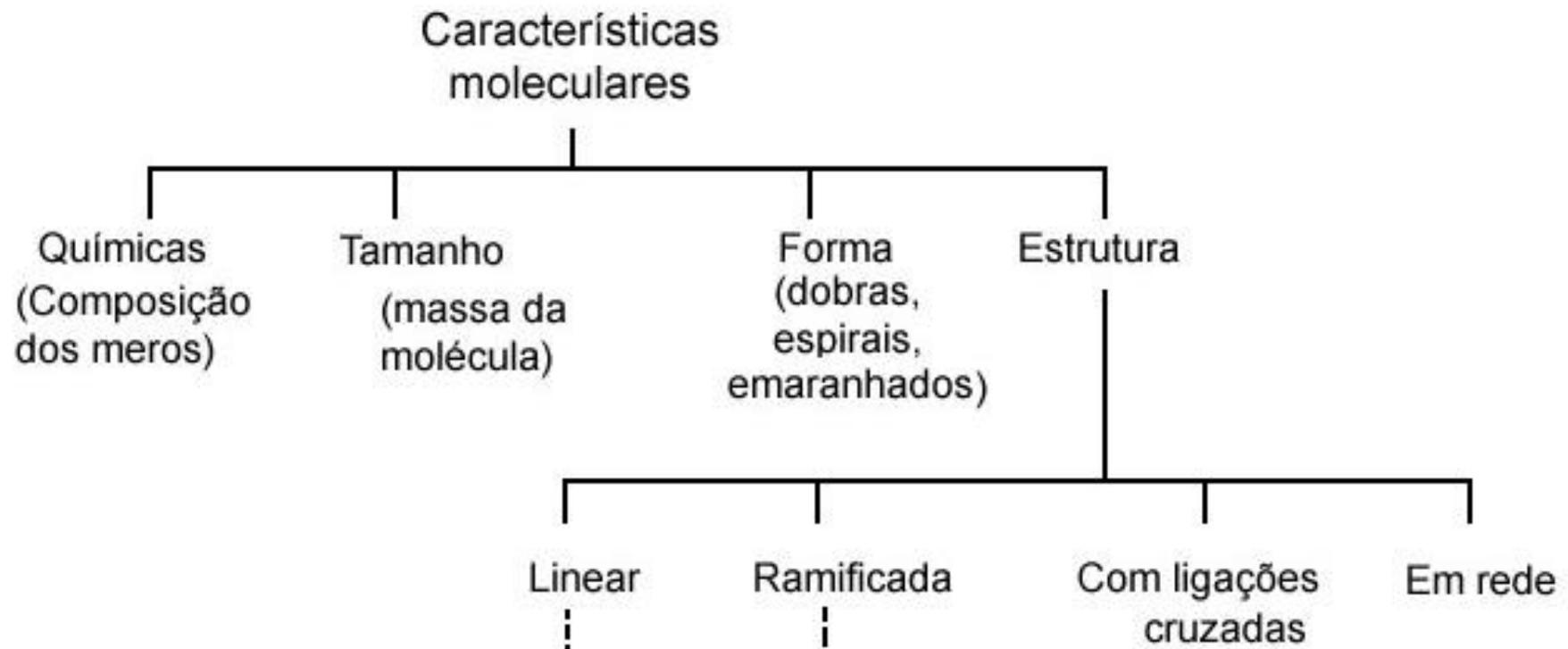


com ligações cruzadas



em rede

## Classificação das características das moléculas poliméricas



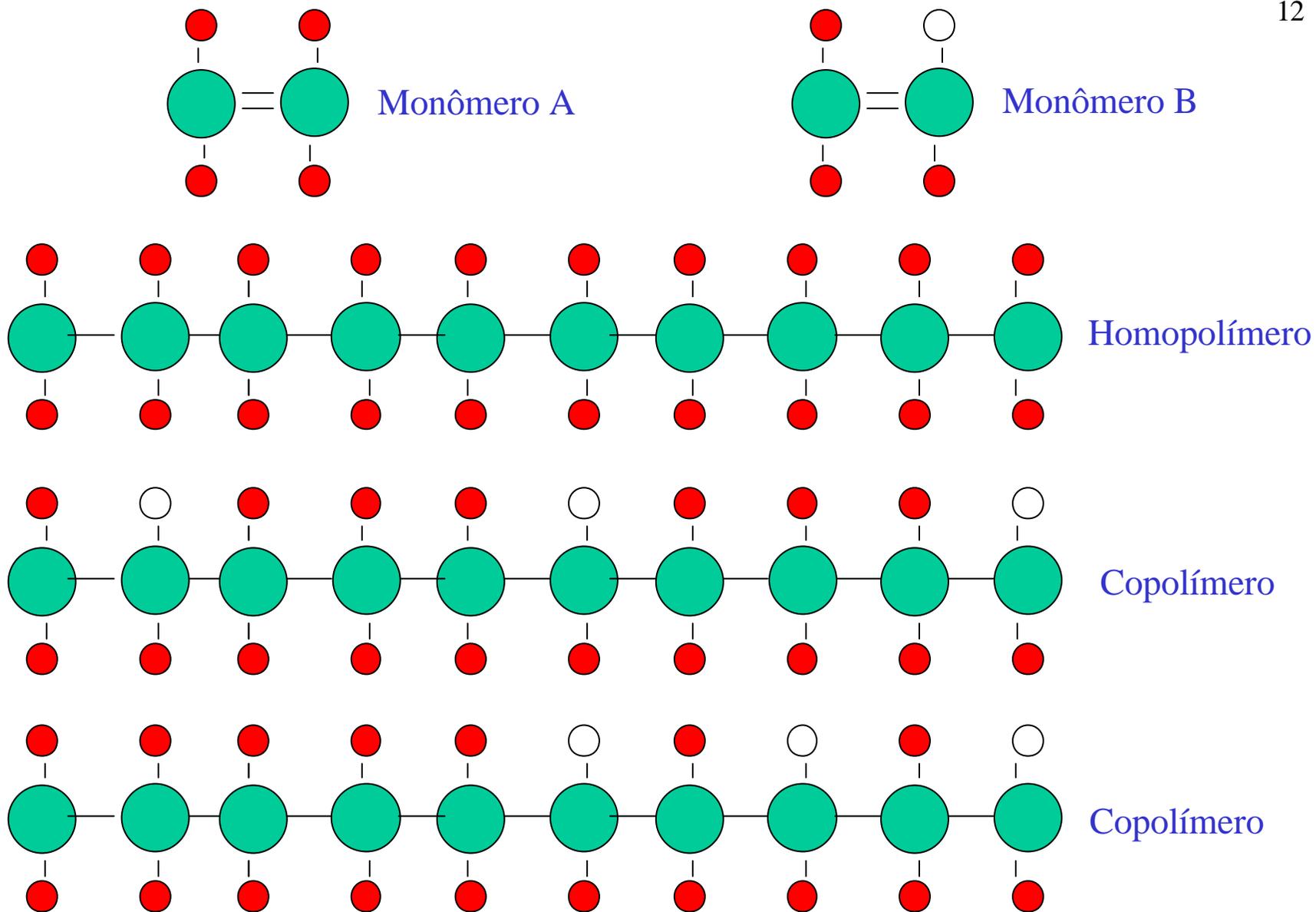
# Copolímeros

11

- **Homopolímero:** polímero derivado de apenas uma espécie de monômero.
- **Copolímero:** polímero derivado de duas ou mais espécies de monômero.

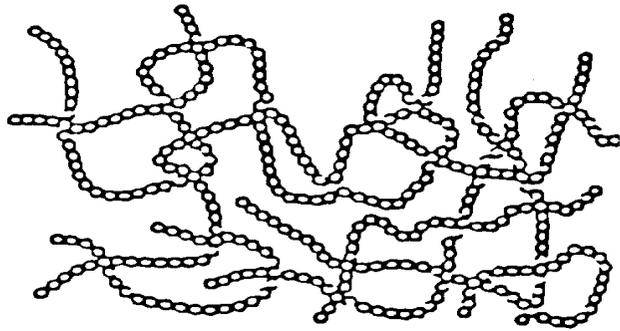


*Tipos de distribuição dos diferentes monômeros nas moléculas dos copolímeros: (a) aleatória, (b) alternada, (c) em bloco e (d) ramificada*

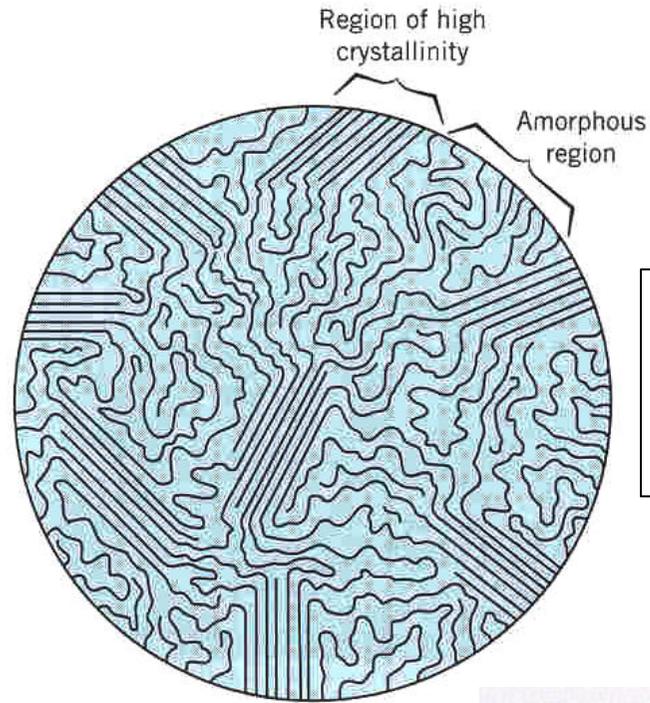
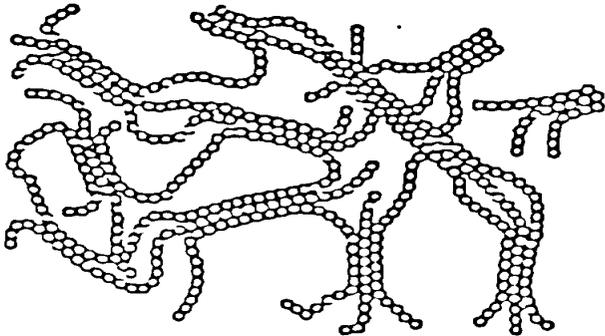


# Microestrutura

## 100% Amorfo

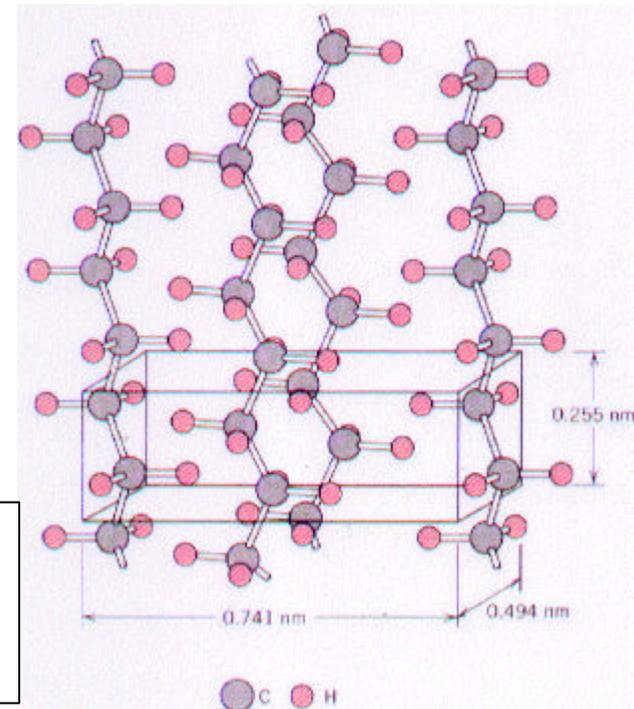


## Semi-cristalino



*Microestrutura de um polímero semi-cristalino apresentando regiões cristalinas e amorfas.*

*Célula unitária (ortorrômbica) da parte cristalina do polietileno (PE)*

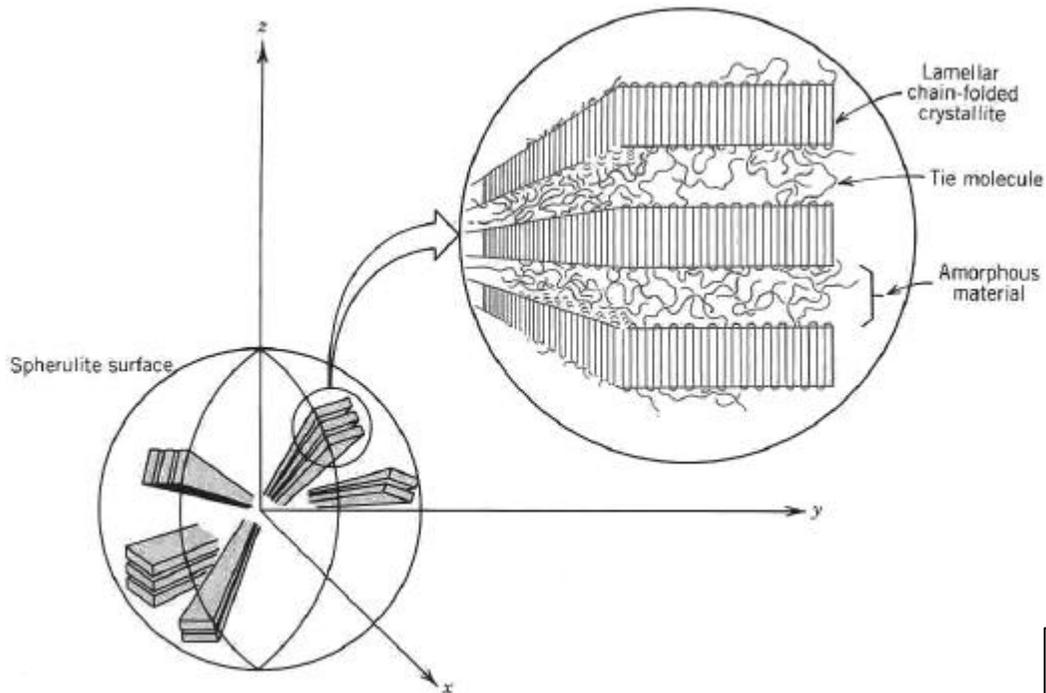


## Grau de cristalinidade (% em peso)

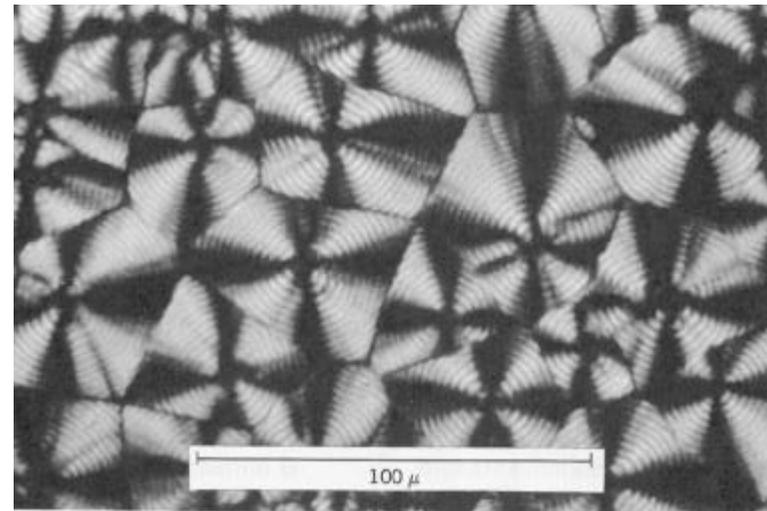
14

$$\% \text{ cristalinidade (em peso)} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

onde:  $\rho_s$ , densidade do polímero;  $\rho_a$ , densidade da parte amorfa;  
 $\rho_c$ , densidade da parte cristalina



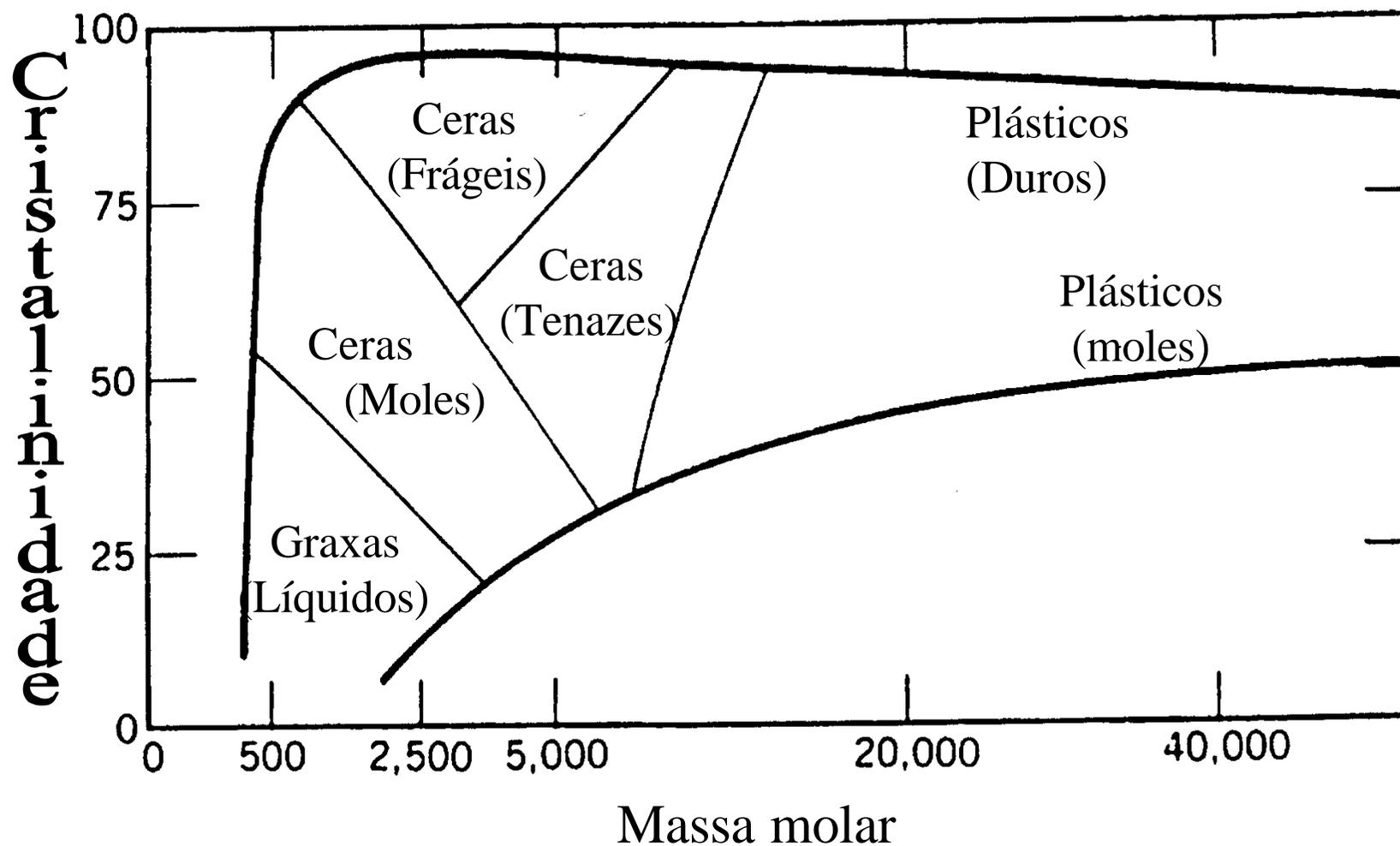
*Representação de uma estrutura esferulítica*



*Microfotografia de uma estrutura esferulítica. Luz polarizada*

Efeito do grau de cristalinidade e da massa molar nas características físicas do polietileno (PE)

15



*Nota: esses comportamentos dependem da temperatura*

# Polímeros termoplásticos e termofixos

16

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termofixos.

## **Termoplásticos**

- Podem ser conformados mecanicamente repetidas vezes, desde que reaquecidos (são facilmente *recicláveis*).
- Parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos.
- Lineares ou ramificados.

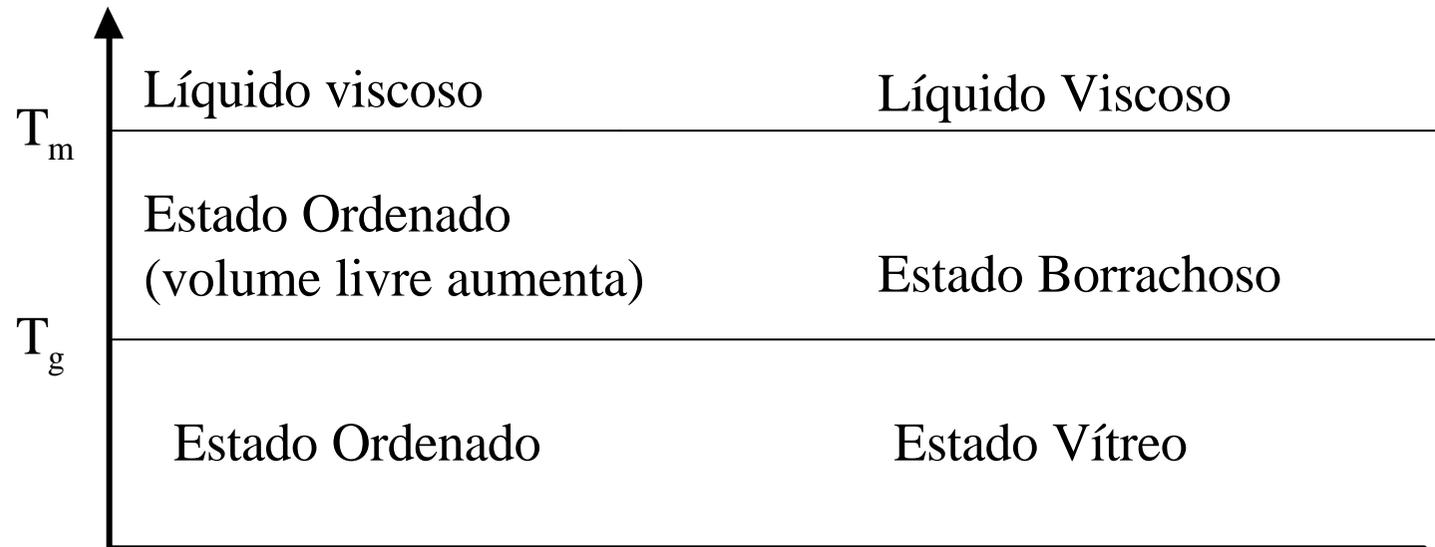
## **Termofixos**

- Podem ser conformados plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação.
- O produto final é duro e não amolece com o aumento da temperatura.
- Eles são insolúveis e infusíveis.
- Mais resistentes ao calor do que os termoplásticos.
- Completamente amorfos.
- Possuem uma estrutura tridimensional em rede com ligações cruzadas.

Semi-cristalinos

Amorfos

17



*Observação: não existem polímeros 100% cristalinos*

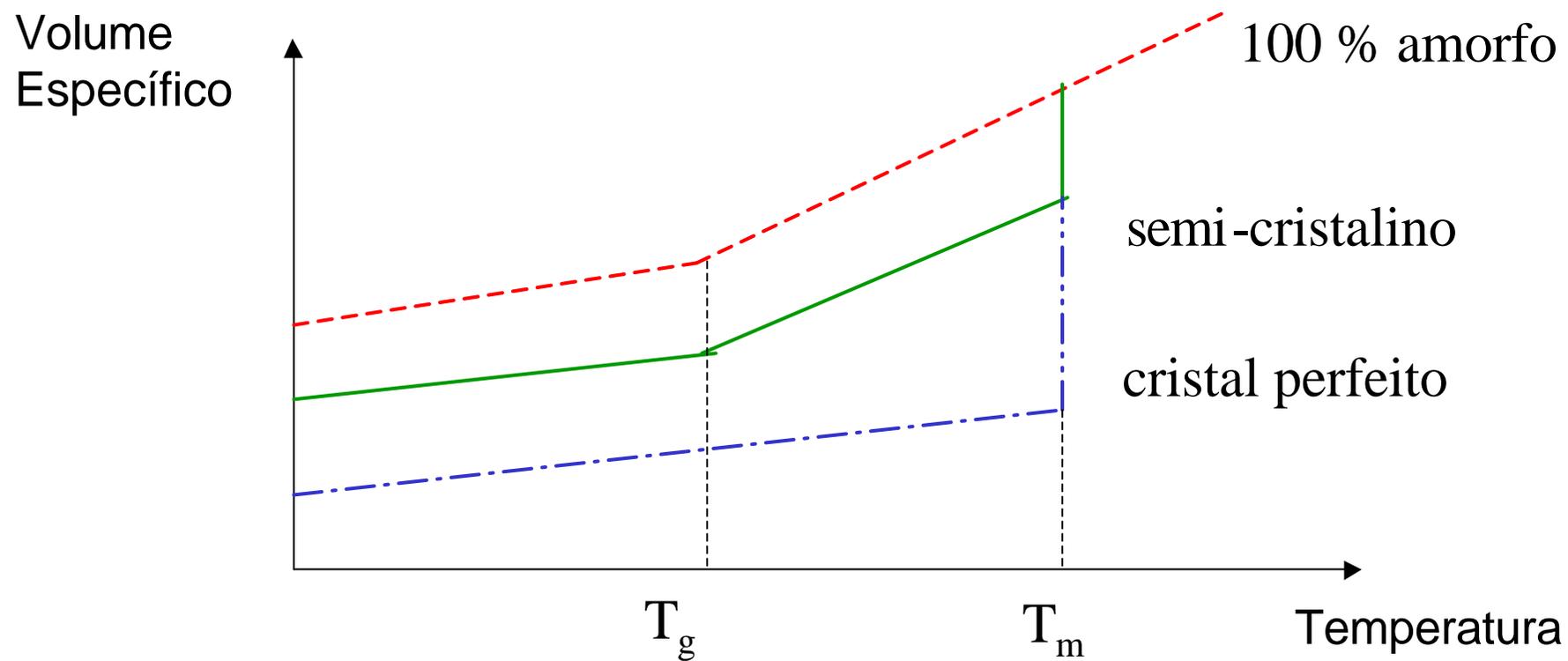
A temperatura de transição vítrea depende da flexibilidade das cadeias e da possibilidade de sofrerem rotação.

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

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

A flexibilidade das cadeias diminui pela introdução de grupos atômicos grandes ou quando há formação de ligações cruzadas  $\rightarrow$  aumenta  $T_g$

## Transições Térmicas



$T_g$  : Temperatura de transição vítrea

$T_m$  : Temperatura de fusão cristalina

## Transições Térmicas

Os polímeros 100% amorfos não possuem temperatura de fusão cristalina, apresentando apenas a *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ).

Se  $T_{uso} < T_g$   $\Rightarrow$  o polímero é rígido

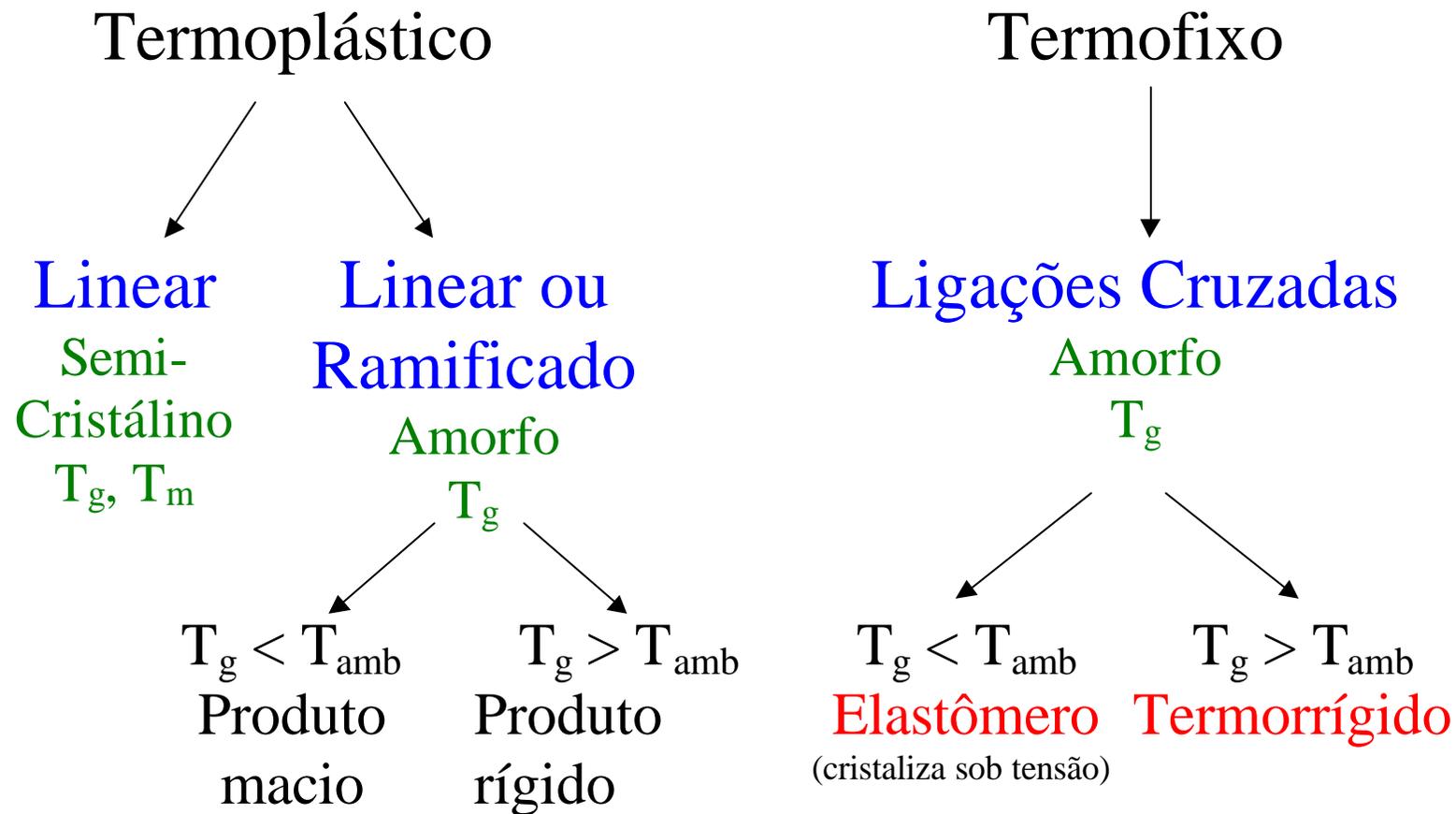
Se  $T_{uso} > T_g$   $\Rightarrow$  o polímero é “borrachoso”

Se  $T_{uso} \gg T_g$   $\Rightarrow$  a viscosidade do polímero diminui progressivamente, até que seja atingida a temperatura de degradação

Para os plásticos:  $T_g > T_{amb}$

Para os elastômeros:  $T_g < T_{amb}$

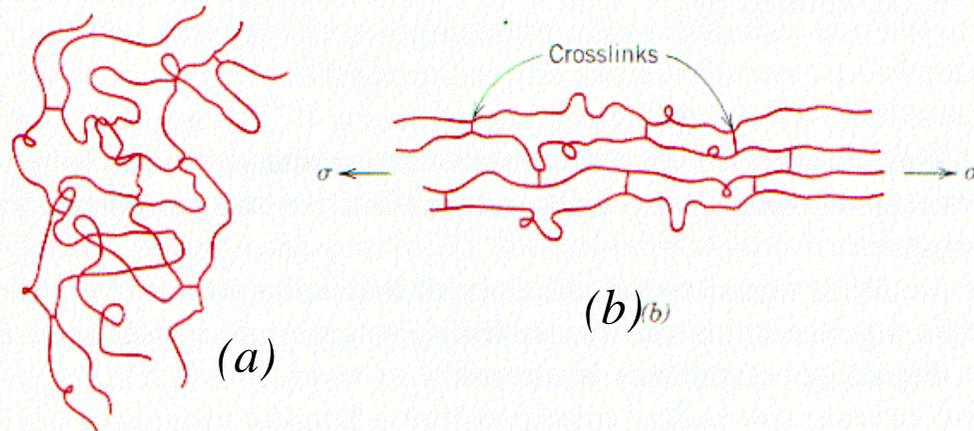
# Utilização do polímero de acordo com a temperatura



# Elastômeros

21

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



*Cadeia de moléculas de um elastômero:*

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

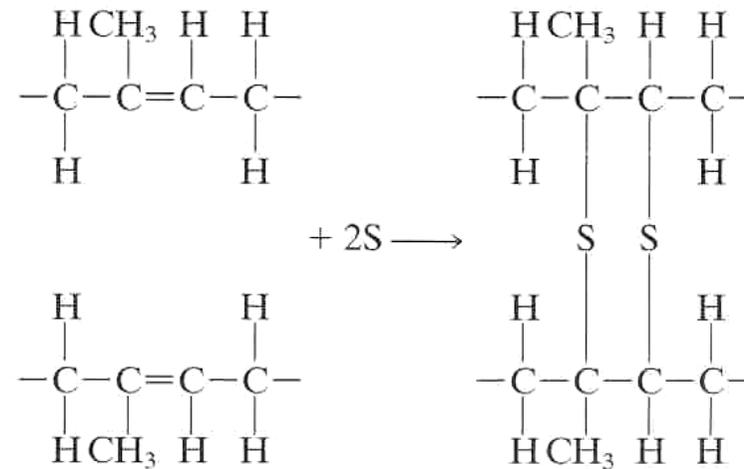
*(b) deformado elasticamente em resposta a uma tensão  $s$*

- Os elastômeros apresentam baixo módulo de elasticidade.
- São polímeros amorfos ou com baixa cristalinidade (obtida sob tensão).
- Apresentam geralmente altas deformações elásticas, resultantes da combinação de alta mobilidade local de trechos de cadeia (baixa energia de interação intermolecular) e baixa mobilidade total das cadeias (ligações covalentes cruzadas entre cadeias ou reticuladas).

# Elastômeros

22

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

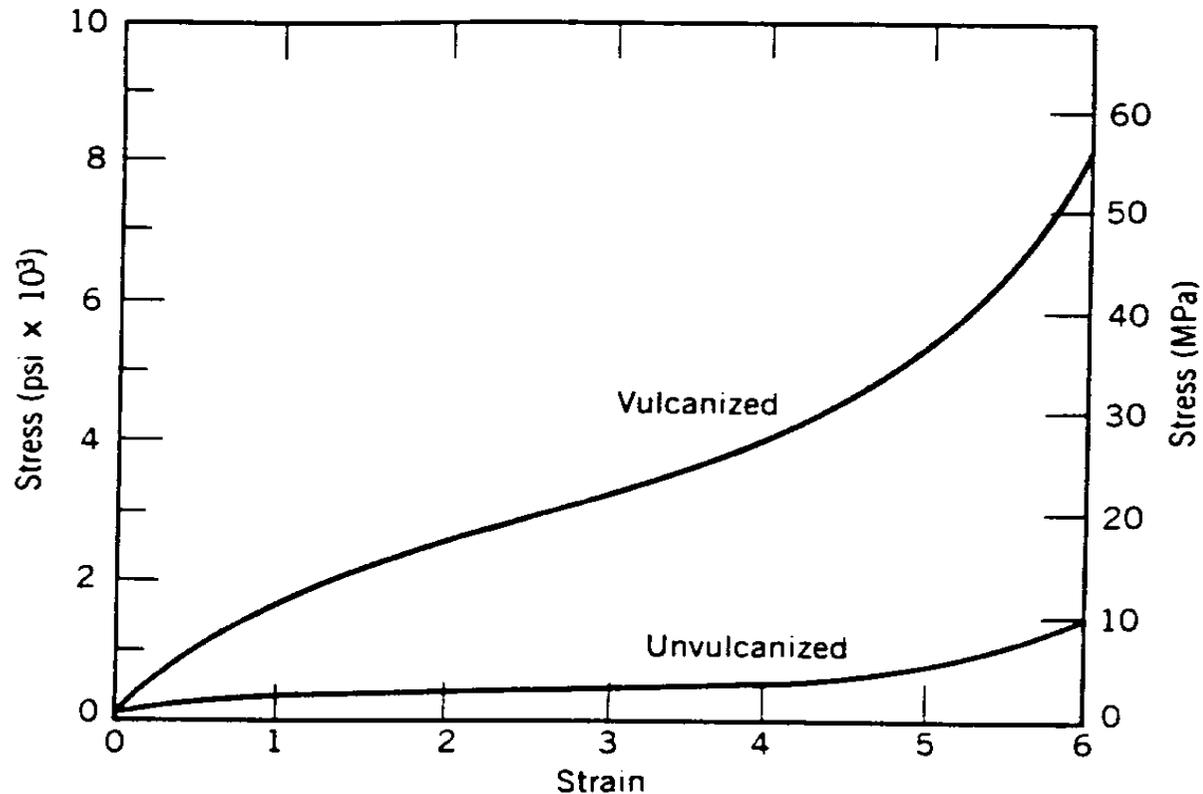


- Borracha não-vulcanizada:** mais macia, pegajosa e com baixa resistência à abrasão.
- Borracha vulcanizada:** valores maiores de módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência à degradação oxidativa.

# Elastômeros

23

Exemplos: Poliisopreno (borracha natural), polibutadieno, SBS, borrachas de silicone, borracha nitrílica, borracha cloropreno



*Comportamento tensão - deformação até alongação de 600% para uma borracha natural vulcanizada e sem vulcanizar.*

Exemplos de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )  
e temperatura de fusão ( $T_m$ )

24

Polímero	$T_g$	$T_m$
PEAD	-110	137
PEBD	-90	110
PVC	105	212
PTFE	-90	327
PP	-20	175
PS	100	
Nylon 6,6	57	265
PET	73	265
PC	150	

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

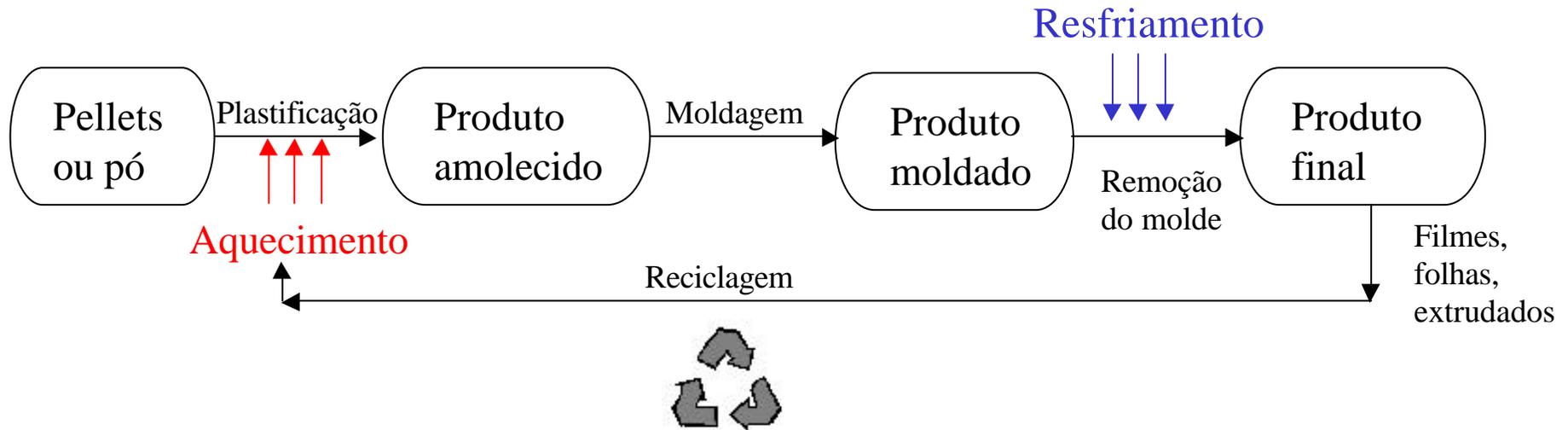
- Os materiais poliméricos normalmente são processados em temperaturas elevadas (acima de 100°C) e geralmente com a aplicação de pressão.
- Os termoplásticos amorfos são processados acima da temperatura de transição vítrea e os semicristalinos acima da temperatura de fusão. Em ambos os casos a aplicação de pressão deve ser mantida durante o resfriamento da peça para que a mesma retenha sua forma .
- Os termoplásticos podem ser reciclados.

# Processamento de polímeros - Termofixos

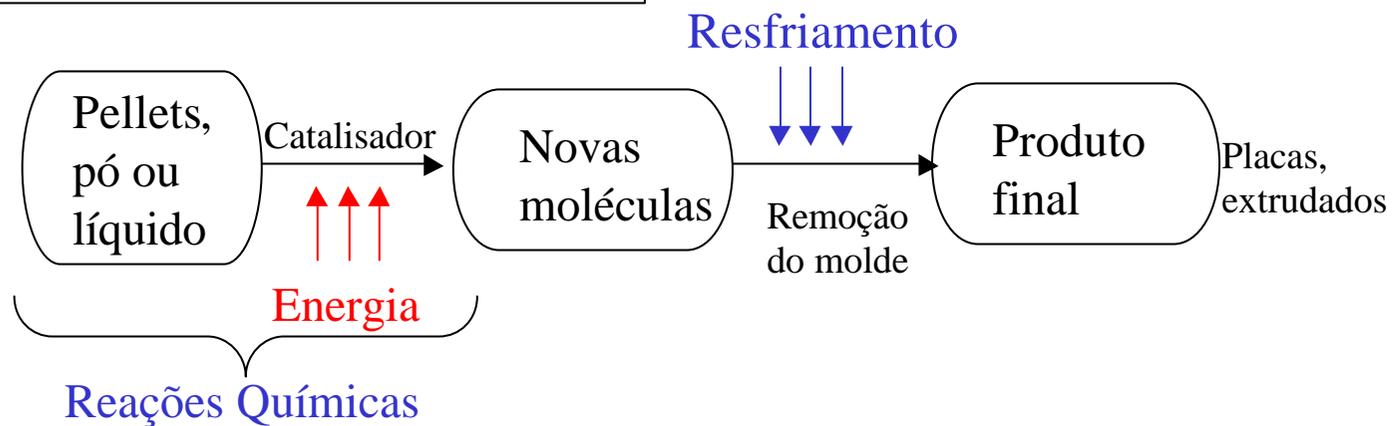
26

- O processamento dos polímeros termofixos é geralmente feito em duas etapas:
  - (1) Preparação de um polímero linear líquido de baixa massa molar (algumas vezes chamado pré-polímero)
  - (2) Processamento do “pré-polímero” para obter uma peça dura e rígida (curada), geralmente em um molde que tem a forma da peça acabada.
- A etapa de “cura” pode ser realizada através de aquecimento ou pela adição de catalisadores, em geral com a aplicação de pressão.
- Durante a “cura” ocorrem mudanças químicas e estruturais em escala molecular, com formação de ligações cruzadas ou reticuladas.
- Os polímeros termofixos são dificilmente recicláveis, não são fusíveis, podem ser usados em temperaturas maiores do que as temperaturas de utilização dos termoplásticos, e são quimicamente mais inertes.

## Processamento de polímeros termoplásticos



## Processamento de polímeros termofixos



## Técnicas de processamento

- **Processos Contínuos**
  - Extrusão de filmes, extrusão de fibras
- **Preenchimento de molde**
  - Moldagem por injeção, moldagem por compressão
- **Moldagem de pré-forma**
  - Sopro, Conformação térmica
- **Moldagem gradual**
  - Revestimento, Moldagem por rotação

- Capítulos do Callister tratados nesta aula
  - Capítulo 15: completo.
  - Capítulo 16: seções 16-1 a 16-6; 16-11; 16-15.