

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Caio Vinicius Lima Natarelli,¹ Juliano Elvis Oliveira,² Luiz Henrique Capparelli Mattoso,³ Mayara de Oliveira Santos²

2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS E RELEVÂNCIA TECNOLÓGICA¹

Em 1920, o químico alemão Hermann Staudinger publicou um artigo científico intitulado “Über Polymerisation” (“On Polymerization”). Nesse artigo, ele foi o primeiro pesquisador a propor uma estrutura molecular para a borracha. Em seu trabalho foi apresentado que cada molécula de borracha (polímero derivado do isopreno) seria composta por uma cadeia de unidades químicas idênticas (meros). Ele também afirmou que os comportamentos mecânicos da borracha (elevada elasticidade e resistência à tração) são resultado do grande comprimento dessas cadeias, ou seja, de sua elevada massa molar.

Vários anos depois, Staudinger denominou tais moléculas de elevada massa molar de “Makromolekül” (“macromoléculas”). Após inúmeros debates científicos, a teoria macromolecular de Staudinger foi aceita pela comunidade científica. Isso levou a alguns dos desenvolvimentos científicos mais profundos do século XX, afetando muitos aspectos de nossas vidas.

1 Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, SP, Brasil

2 Universidade Federal de Lavras – Lavras, MG, Brasil

3 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP, Brasil

Desde o século IXX, os pesquisadores relataram massas molares elevadas para alguns produtos naturais, como a borracha, celulose e gelatina. A massa molar de substâncias orgânicas varia entre algumas dezenas até algumas centenas de gramas por mol. Já para as macromoléculas esse valor pode chegar a algumas centenas de milhares de gramas por mol.

Em alguns aspectos, essas macromoléculas podem se comportar como soluções coloidais – elas podem formar dispersões estáveis em determinados solventes e devido a sua elevada massa molar apresentar difusibilidade muito baixa. Naquela época, era desafiador imaginar moléculas de elevada massa molar, ainda mais com a capacidade de formar soluções coloidais. Como uma alternativa a teoria macromolecular de Hermann Staudinger, muitos químicos orgânicos renomados, como Wolfgang Ostwald, Hans Pringsheim e Kurt Hess, sugeriram o conceito de aglomerados ou agregados de moléculas de baixa massa molar unidas por forças intermoleculares de agregação.

De forma brilhante Staudinger se opôs fortemente à teoria defendida por Ostwald, Pringsheim e Hess. Ele argumentou que todas as propriedades físicas e químicas da matéria orgânica são definidas por sua estrutura molecular intrínseca e não por forças físicas externas às moléculas.

2.1.1 ELUCIDAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA BORRACHA NATURAL

Entre 1922 e 1930, Staudinger publicou suas descobertas envolvendo borracha natural em 19 artigos científicos. Seus resultados demonstraram que a ausência da dupla ligação na borracha saturada não alterava significativamente o comportamento natural desse material em solução. Dessa forma, ele afirmava que esses resultados eram evidências científicas da presença de ligações covalentes entre os meros de isopreno nas macromoléculas de borracha natural.

2.1.2 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MACROMOLÉCULAS DE CELULOSE

Nas primeiras décadas do século XX, novos métodos físicos de caracterização de materiais, como a difração de raios X e difração de elétrons foram adotados para estudar fibras naturais (celulose), borracha e algumas proteínas. Enquanto Staudinger publicava suas descobertas sobre o comportamento de soluções de borracha, os químicos Reginald Oliver Herzog e Willi Jancke estudaram a estrutura das fibras de celulose por difração de raios X. Eles observaram padrões de difração incomuns compostos por pontos difusos dispostos simetricamente.

Posteriormente, esses padrões de difração foram interpretados pelo polímata húngaro-britânico Michael Polanyi. Ele sugeriu que pelo menos uma parcela da celulose

era composta por domínios cristalinos e de longas cadeias de anéis de glicose. Apesar dessa conclusão ambígua, a interpretação de Polanyi foi um passo significativo para o estabelecimento da teoria macromolecular.

Entre 1925 e 1926, J.R. Katz, E.A. Hauser e H. Mark observaram que o padrão de difração de raios X de uma amostra de borracha natural estirada exibia um padrão que poderia ser associado a material parcialmente cristalizado. Esse resultado apoiou a ideia de que cadeias macromoleculares são flexíveis ao ponto de que ao serem expostas à deformação mecânica, podem ser organizadas em feixes moleculares orientados.

Nesse momento, a curiosidade da comunidade científica por materiais de elevada massa molar estava crescendo em todo o mundo. Por exemplo, em 1928, Wallace H. Carothers na DuPont Company iniciou uma pesquisa criteriosa envolvendo a síntese de novos materiais de elevada massa molar. Como resultado, ele criou uma nova classe de polímeros totalmente sintéticos chamados poliamidas, ou “nylons”, que podem ser fundidos e transformados em fibras de excelente comportamento mecânico. Seus estudos foram fundamentais para a compreensão das reações de policondensação e ajudaram a consolidar a ideia de macromoléculas compostas por unidades de repetição bem definidas.

2.1.3 A ERA DOS POLÍMEROS

A palavra “polímero” foi introduzida por Jöns Jacob Berzelius na década de 1830 para descrever moléculas nas quais os mesmos grupos atômicos eram arranjados repetidamente. Ele considerou o benzeno (C_6H_6) como um polímero de acetileno (C_2H_2). Ao longo dos anos, o termo cobriu moléculas com um número de átomos cada vez maior, até que eventualmente foi usado para denotar as macromoléculas longas e flexíveis formadas por unidades múltiplas de repetição conhecidas como “meros” (mero é a palavra grega para “partes”). Assim, aquelas macromoléculas que apresentavam em sua estrutura unidades de repetição bem definidas foram classificadas como “polímeros” (poli é a palavra grega para “muitos”).

As décadas de 1930 e 1940 marcaram um crescimento exponencial na descoberta e desenvolvimento de diversos polímeros sintéticos. Nessas décadas vários cientistas tanto nas universidades quanto nas indústrias estudavam rotas de síntese para conversão de monômeros abundantes e baratos em materiais poliméricos. Simultaneamente, os mecanismos de polimerização foram aprimorados para aumentar sua eficiência e rendimento.

Também ocorreram diversos avanços na compreensão da microestrutura e das propriedades dos materiais poliméricos. Isso, por sua vez, permitiu o projeto de materiais poliméricos com propriedades físicas e químicas muito bem definidas. A produção em larga escala do polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamidas (PA), neopreno (a primeira borracha sintética), politetrafluoroetileno (PTFE) e poliestireno (PS) revolucionou a fabricação de fibras artificiais, filmes plásticos, borrachas, embalagens e adesivos. Esses novos materiais sintéticos superavam diversas macro-

moléculas naturais em termos de pureza, custo de produção e homogeneidade de propriedades.

A crescente indústria automotiva e a demanda por borracha durante a Segunda Guerra Mundial amparados pela pesquisa em ciência básica estimularam a produção em grande escala de diversos materiais poliméricos.

A integração entre a pesquisa básica com a aplicada associada a aspectos de inovação tecnológica sempre foi um dos pilares dos materiais poliméricos. Hermann Staudinger recebeu o prêmio Nobel de química em 1953 por toda sua vida dedicada ao estudo e compreensão da química macromolecular.

Em 1963, o prêmio Nobel de química foi concedido a Karl Ziegler e Giulio Natta pelo desenvolvimento de um processo catalítico que ocasionou no controle de reações de polimerização a temperatura e pressão ambientes. Seus estudos abriram o caminho para a produção em massa de polietileno e polipropileno, dois materiais poliméricos muito utilizados em todo o mundo até os dias de hoje.

Paul J. Flory recebeu o prêmio Nobel de química em 1974 por suas contribuições na elucidação do comportamento das macromoléculas poliméricas. Sua pesquisa mostrou que as macromoléculas poliméricas apresentavam uma dispersão de comprimentos de cadeia. Assim, as propriedades dos materiais poliméricos poderiam ser compreendidas como uma média entre as propriedades das macromoléculas com cada comprimento de cadeia. Esse conceito proposto por Flory resultou na definição de distribuição da massa molar dos materiais poliméricos, uma de suas características fundamentais.

Atualmente a sociedade se beneficia dos materiais poliméricos em diversos setores como na produção de próteses e órteses e na regeneração de tecidos, na construção de novos dispositivos eletrônicos orgânicos, em construções mais confortáveis do ponto de vista térmico e acústico e em embalagens inteligentes que indicam a qualidade do alimento para o consumidor.

2.1.4 POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE

O consumo mundial de materiais poliméricos ainda se encontra em expansão. Com uma produção global de várias centenas de milhões de toneladas anuais, os polímeros sintéticos se tornaram um fator significativo na economia de todos os países industrializados do mundo. O grande volume de materiais poliméricos descartados de forma incorreta levou a sociedade a refletir sobre o impacto ambiental desses resíduos não biodegradáveis. Embora atualmente a reciclagem tenha se tornado uma grande indústria, ela ainda apresenta algumas limitações associadas a tecnologias sustentáveis economicamente para alguns resíduos poliméricos.

O descarte e uso incorreto de produtos plásticos pode levar à migração de moléculas de baixa massa molar como resíduos monoméricos (estireno, bisfenol-A, formaldeído etc.) e aditivos (ftalatos, óxidos etc.) para o meio ambiente. A migração dessas moléculas para o solo ou água pode acarretar em contaminação ambiental de diversas

áreas ao redor do mundo. Uma preocupação mundial crescente é que um grande volume de polímeros não biodegradáveis é descartado de forma inadequada. Esses resíduos são submetidos ao intemperismo e à fotodegradação resultando em pequenos fragmentos plásticos denominados de microplásticos. Muitos desses materiais apresentam menor densidade que a água e, uma vez que entram nos sistemas aquáticos ou no solo, são de difícil separação. Alguns organismos aquáticos ou presentes no solo também podem ingerir esses fragmentos plásticos por engano, gerando um enorme impacto em todo um ecossistema.

A esperança para o futuro é que esforços consideráveis sejam dedicados a encontrar maneiras de biodegradação de polímeros orgânicos sintéticos. O processo de biodegradação envolve micro-organismos (como bactérias, fungos e leveduras) que podem quebrar as macromoléculas orgânicas em fragmentos de pequena massa molecular, que podem ser degradados aerobiamente ou anaerobiamente, em dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e água.

Assim, atualmente existe um grande interesse da sociedade por novos materiais poliméricos biodegradáveis, além do desenvolvimento de soluções ambientais para descontaminação da água, solo e atmosférica empregando essa classe de materiais. Nesse sentido, a comunidade acadêmica e industrial está trabalhando em soluções tecnológicas empregando polímeros biodegradáveis (onde a degradação é ocasionada por micro-organismos como bactérias e fungos) e biopolímeros como polissacarídeos e proteínas de origem vegetal e animal.

2.2 DEFINIÇÕES²⁻⁴

No nível molecular, um material polimérico pode ser compreendido como sendo composto por centenas, milhares ou mesmo milhões de átomos unidos entre si. Porém, a definição dos materiais poliméricos envolve conceitos que são muito mais complexos do que isso. A estrutura química dos polímeros engloba diversos aspectos, por exemplo uma dispersão em sua massa molar (comprimento de cadeia), ramificações, isomerismo e taticidade. As macromoléculas que compõem um material polimérico adotam uma gama de conformações físicas. Essas conformações macromoleculares transitam entre estados completamente desordenados e estados ordenados. Assim, as propriedades de qualquer material polimérico representam a contribuição de todas as suas características físicas e químicas. Ao longo deste capítulo, iremos apresentar diversas definições e conceitos que são fundamentais para a compreensão dos materiais poliméricos e suas propriedades.

2.2.1 POLÍMEROS

Polímero é uma substância composta de macromoléculas, que são moléculas de alta massa molecular relativa, cuja estrutura compreende essencialmente na repetição múltipla de unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa.

2.2.2 MONÔMEROS E MEROS

Monômero é uma molécula que pode sofrer polimerização, contribuindo assim, com unidades constitucionais à estrutura essencial de uma macromolécula. Mero é a maior unidade constitucional contribuída por uma única molécula de monômero para a estrutura de uma macromolécula. Uma representação gráfica de um monômero e um mero está presente na Figura 2.1.

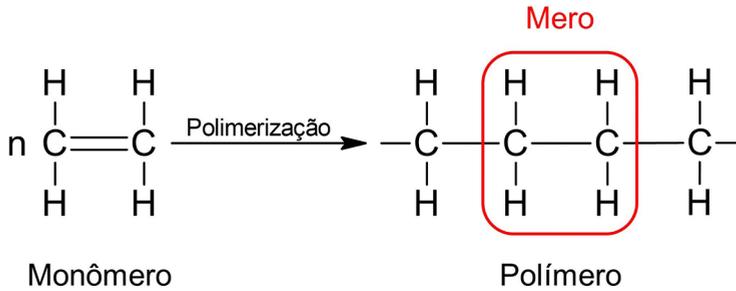


Figura 2.1 – Representação gráfica de um monômero e um mero de um polímero, no caso, um exemplo da reação de polimerização de um polietileno a partir do etileno.

2.2.3 OLIGÔMEROS

Oligômero é uma molécula de massa molecular relativa intermediária, cuja estrutura compreende essencialmente uma pequena pluralidade de unidades derivadas, de fato ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa inferior. As propriedades físicas de um oligômero variam com a adição ou remoção de uma ou mais unidades constitucionais de suas moléculas. Como exemplo de oligômero podemos citar a parafina.

2.2.4 POLIMERIZAÇÃO

Processo de conversão de um monômero ou de uma mistura de monômeros em um polímero.

2.2.5 FUNCIONALIDADE

Número de sítios disponíveis em um monômero para ligações com outras moléculas sob as condições específicas da reação de polimerização, ou seja, número de ligações covalentes que um monômero pode formar com outros reagentes. Essa definição será melhor explorada no tópico “Obtenção” do presente capítulo.

2.2.6 GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

Grau de polimerização (GP) é o número de unidades de repetição (meros) presentes na macromolécula. Pode ser obtido por meio da razão entre a massa molar do polímero e a massa molar do mero ($GP = MM_{\text{polímero}}/MM_{\text{mero}}$).

2.2.7 HOMOPOLÍMEROS

São aqueles polímeros derivados de uma espécie de monômero, sendo assim, formado por somente um mero na sua cadeia principal. Exemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), entre outros. A sua representação gráfica simplificada está presente na Figura 2.2.

2.2.8 COPOLÍMEROS

São aqueles polímeros derivados de mais de uma espécie de monômero, sendo assim, formado por pelo menos dois tipos de meros em sua cadeia principal. Exemplos: copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), borracha de butadieno estireno (SBR), entre outros. A sua representação gráfica simplificada está presente na Figura 2.2. Essa definição será melhor explorada no tópico “Nomenclatura” do presente capítulo.

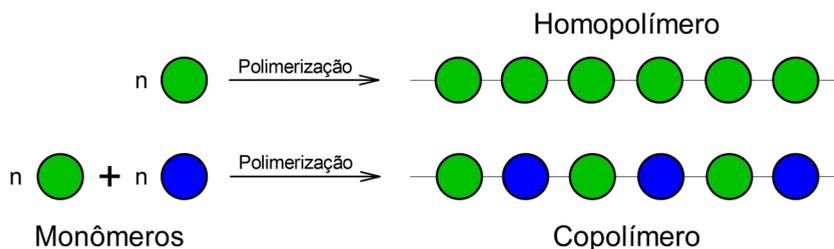


Figura 2.2 – Representação gráfica simplificada de um homopolímero e de um copolímero.

2.2.9 LIGAÇÕES CRUZADAS

Ligação cruzada é uma pequena região em uma macromolécula da qual emanam pelo menos quatro cadeias e é formada por reações envolvendo sítios ou grupos em macromoléculas existentes ou por interações entre macromoléculas existentes. Na maioria dos casos, uma reticulação é uma estrutura covalente, mas o termo também é usado para descrever locais de interações químicas mais fracas, porções de cristallitos e até mesmo emaranhamentos físicos. Processos de reticulação como a cura de um termofixo ou a vulcanização de uma borracha são capazes de introduzir ligações cruzadas num polímero. A sua representação gráfica está presente na Figura 2.3.

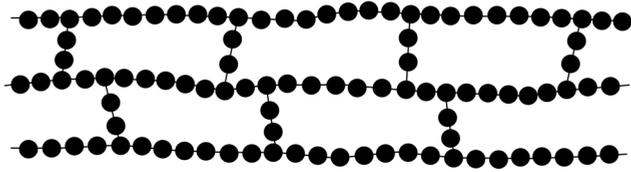


Figura 2.3 – Representação gráfica de um polímero com ligações cruzadas.

2.2.10 VULCANIZAÇÃO

Vulcanização é a reticulação química de polímeros lineares ou ramificados de alta massa molar para formar uma rede polimérica, onde consiste na aplicação de calor e pressão a uma composição de borracha contendo enxofre, a fim de dar forma e propriedades ao produto final desejado. Um exemplo de vulcanização está presente na Figura 2.4.

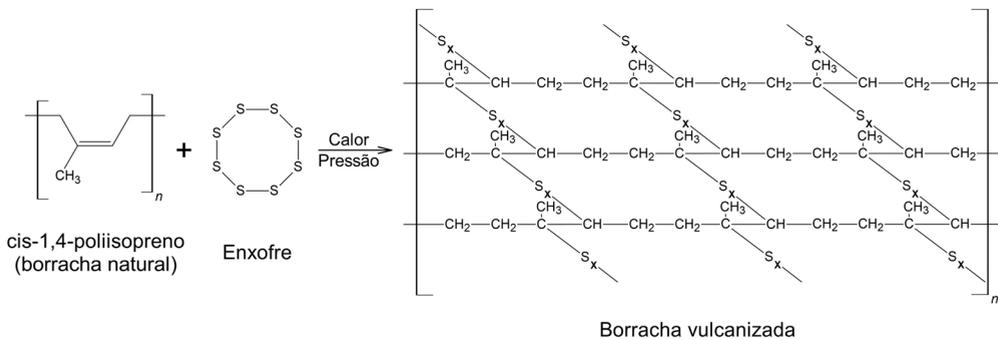


Figura 2.4 – Reação de vulcanização do cis-1,4-poli-isopreno.

2.2.11 TERMOPLÁSTICOS

Polímeros que sofrem uma transformação reversível ao se variar a temperatura, ou seja, quando são submetidos a um aumento de temperatura, estes ficarão amolecidos e serão capazes de serem remoldados. Quando forem resfriados, se tornarão rígidos novamente, com dimensões definidas de acordo com o novo molde utilizado. Exemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), entre outros.

2.2.12 ELASTÔMEROS

Polímero que exibe elasticidade semelhante à borracha, que quando submetidos a tensões trativas possuem grande capacidade de deformação, a pelo menos 200% do

seu tamanho original, e quando essas tensões são cessadas, são capazes de recuperar toda a deformação sofrida. Exemplos: borracha natural (NR), borracha de butadieno estireno (SBR), borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR), entre outros.

2.2.13 TERMOFIXOS

Termofixo é um pré-polímero (macromolécula capaz de sofrer polimerização adicional, ou seja, macromolécula em estágio intermediário de polimerização) quando em um estado sólido macio ou viscoso que muda irreversivelmente em uma rede de polímero infusível e insolúvel através do processo de cura, devido à capacidade de gerar ligações cruzadas. Ao serem submetidos a um aquecimento, eles não serão amolecidos e, portanto, não podem ser remoldados. Ao continuar o aquecimento, o polímero não passará por um processo de fusão e sim, por um processo de degradação, devido as ligações cruzadas que amarram a estrutura polimérica. Exemplos: baquelite, poliuretano (PU) e outros tipos de resinas.

2.2.14 FIBRAS

Material com razão de aspecto (L/D), que é a relação entre o comprimento L e o diâmetro da fibra, superior a pelo menos 100. Dentre os materiais passíveis de se constituir na forma de fibras, os polímeros são uma opção. A poliamida (nylon) e os poliésteres são alguns dos polímeros utilizados na produção de fibras poliméricas.

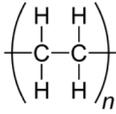
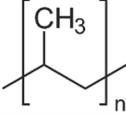
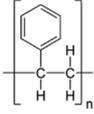
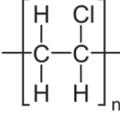
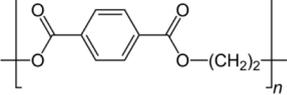
2.2.15 ADITIVOS

Aditivo é uma substância adicionada a uma amostra para uma variedade de finalidades. Existem vários tipos de aditivos, como as cargas que podem atuar como enchimento ou reforço mecânico, os pigmentos que dão cor ao polímero, os plastificantes que podem melhorar a flexibilidade do material, entre outros.

2.2.16 POLÍMEROS COMMODITIES

Os polímeros commodities são aqueles que têm baixo valor agregado, sendo produzidos em alta escala e utilizados para as mais diversas aplicações. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.1.

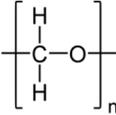
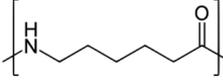
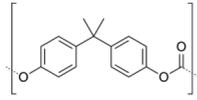
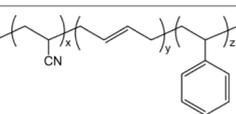
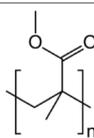
Tabela 2.1 – Exemplos de polímeros commodities

| Polímero | Sigla | Estrutura Química |
|----------------------------|-------|--|
| Polietileno | PE |  |
| Polipropileno | PP |  |
| Poliestireno | PS |  |
| Policloreto de vinila | PVC |  |
| Politereftalato de etileno | PET |  |

2.2.17 PLÁSTICOS DE ENGENHARIA

Os plásticos de engenharia são aqueles produzidos para aplicações específicas, devido a suas propriedades que são consideradas superior às dos polímeros commodities, portanto, são produzidos numa menor escala. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.2.

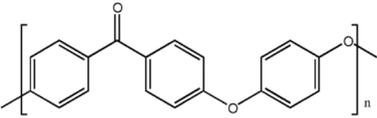
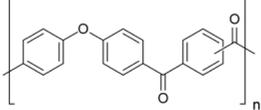
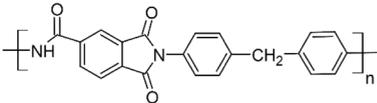
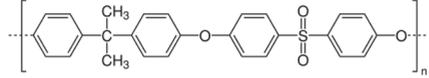
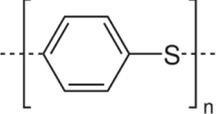
Tabela 2.2 – Exemplos de plásticos de engenharia

| Polímero | Sigla | Estrutura Química |
|---|-------|---|
| Polióxido de metileno | POM |  |
| Poliamida 6 | PA 6 |  |
| Polycarbonato | PC |  |
| Copolímero acrilonitrila butadieno estireno | ABS |  |
| Polimetil metacrilato | PMMA |  |

2.2.18 POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

Os polímeros de alto desempenho são aqueles com propriedades únicas que são produzidos sob demanda para uma aplicação específica, possuindo assim, um alto valor agregado. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Exemplos de polímeros de alto desempenho

| Polímero | Sigla | Estrutura Química |
|--------------------------|-------|--|
| Poli(éter-éter-cetona) | PEEK |  |
| Poli(aril-éter-cetona) | PAEK |  |
| Poliamida-imida | PAI |  |
| Polisulfona | PSU |  |
| Polissulfeto de fenileno | PPS |  |

2.2.19 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis, de acordo com recomendações da divisão de Polímeros da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) publicadas em 2012, são suscetíveis à degradação por atividade biológica, reduzindo a massa molar das macromoléculas que constituem a substância. Exemplo: Policaprolactona (PCL).

2.2.20 POLÍMEROS BIOBASEADOS

A divisão de Polímeros da IUPAC definiu polímeros biobaseados como sendo compostos derivados, total ou parcialmente, de produtos biológicos provenientes de biomassa (substâncias orgânicas produzidas por sistemas vivos que são exploráveis como materiais). É importante ressaltar que um polímero biobaseado não necessariamente é biodegradável. Exemplo: Polietileno verde (PE verde).

2.2.21 BIOPLÁSTICOS

A *European Bioplastics* define bioplásticos como sendo um polímero biobaseado e/ou que apresente características biodegradáveis. Exemplo: PCL, PA e Polihidroxialcanoato (PHA).

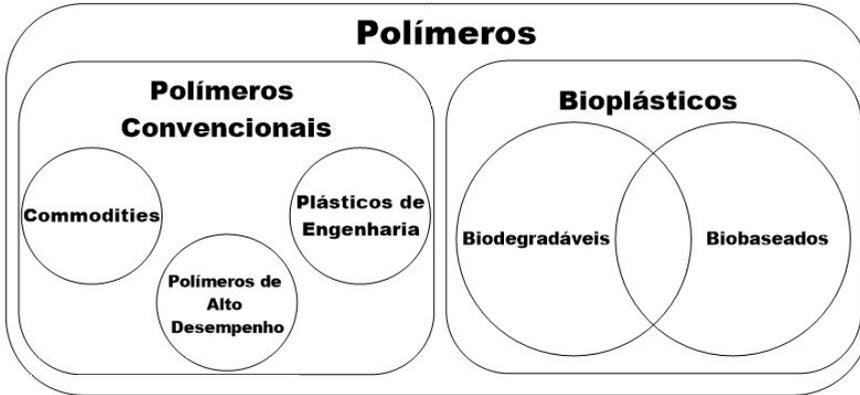


Figura 2.5 – Representação da classificação dos polímeros com base em suas definições.

2.3 OBTENÇÃO ⁵⁻⁸

Os materiais poliméricos estão presentes nas mais variadas áreas e em diversas atividades do nosso dia a dia. Com base na sua definição, os polímeros podem ser encontrados em diferentes aplicações, desde sua utilização em veículos espaciais até sua aplicação em materiais cotidianos como sacolas plásticas e embalagens.

Dessa forma, os polímeros têm sua importância consolidada para a sociedade há muitos anos. Importância essa que vem crescendo em grande escala desde o fim da Segunda Guerra Mundial.

No entanto, os polímeros em geral, devido à variedade de propriedades e características que cada um deles apresenta, podem ser classificados com base em diversos parâmetros. Além da classificação dos polímeros com base nas propriedades térmicas, estrutural, espécie de monômeros etc., um exemplo de classificação dos polímeros se dá com base no método de obtenção desse tipo de material.

Assim, os polímeros podem ser classificados em **biopolímeros (polímeros naturais)** e **polímeros sintéticos**.

De acordo com a recomendação da IUPAC, os **biopolímeros (polímeros naturais)** são uma substância composta por um tipo de biomacromoléculas, que por sua vez, são macromoléculas produzidas por organismos vivos. Ou seja, como o próprio nome já sugere, são os polímeros que são produzidos pelos seres vivos e são obtidos prontos na natureza. Desse modo, é possível citar a celulose, a zeína, a borracha natural e a quitina como exemplos de biopolímeros.

Diferentemente dos polímeros naturais, os **polímeros sintéticos** são, de acordo com a IUPAC, aqueles fabricados artificialmente e que não são biopolímeros. Inicialmente, os polímeros sintéticos pretendiam imitar os polímeros naturais. No entanto, com o passar do tempo, diversos polímeros foram sendo descobertos e produzidos com uma vasta gama de propriedades e aplicações cotidianas e, por fim, para aplicações que exigiam alta performance. Por isso, os polímeros sintéticos são subclassificados em **commodities, plásticos de engenharia e polímeros de alto desempenho**.

2.3.1 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros sintéticos são obtidos por meio de um processo chamado de **polimerização**. A polimerização consiste na síntese do material em que os monômeros reagem entre si, unindo-se uns aos outros, para formar a macromolécula polimérica.

Os monômeros envolvidos podem ou não ser da mesma espécie. Portanto, o polímero obtido a partir da síntese é classificado com base nos tipos de monômeros utilizados no processo de polimerização, conforme ilustrado na Figura 2.6. Sendo assim, os polímeros podem ser classificados em:

1. **Homopolímeros:** quando os monômeros envolvidos na reação de polimerização dão origem a um polímero que apresenta somente um mero em sua estrutura química.

2. **Copolímero:** quando os monômeros envolvidos na reação de polimerização dão origem a um polímero que apresenta mais de um mero em sua estrutura química.

3. **Terpolímero:** quando os monômeros envolvidos na reação de polimerização dão origem a um polímero que apresenta três meros em sua estrutura química.

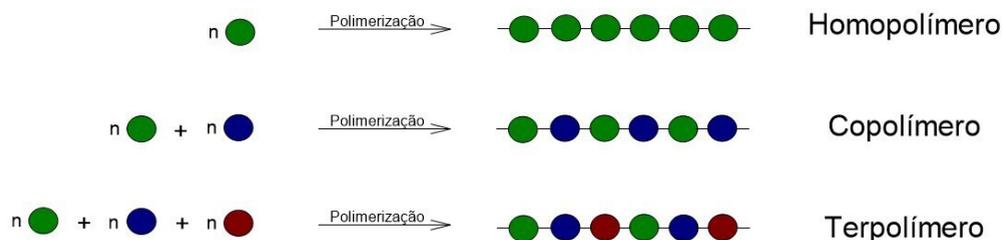


Figura 2.6 – Representação gráfica simplificada dos tipos de polímeros obtidos com uma ou mais espécies de monômeros.

É importante ressaltar que a natureza dos monômeros e a quantidade de espécies envolvidas no processo de polimerização influenciam nas propriedades finais do polímero sintetizado.

Outro fator determinante nas características do polímero sintético é a **funcionalidade dos monômeros**. A funcionalidade (f) pode ser entendida como sendo o número de pontos reativos de uma substância durante a reação de polimerização, ou seja, é

o número de centros ativos em uma molécula que são suscetíveis para reagir e se ligar com outra molécula. Insaturações (ligações duplas ou triplas) e grupos funcionais de compostos orgânicos, por exemplo, são exemplos de pontos reativos contabilizados na definição de funcionalidade.

Desse modo, como pode ser visto na Figura 2.7, se uma molécula apresenta um único ponto reativo, ela apresenta funcionalidade $f=1$. De forma análoga, uma molécula com dois pontos reativos apresenta $f=2$, uma molécula que apresenta 3 pontos reativos tem funcionalidade $f=3$ e assim sucessivamente.

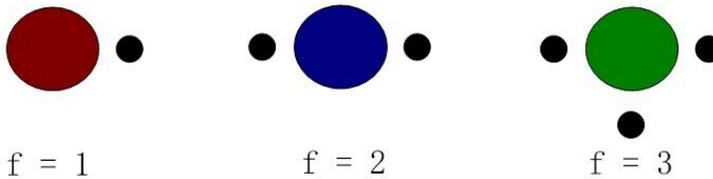


Figura 2.7 – Representação esquemática de funcionalidades em que cada círculo colorido representa um monômero e os pontos pretos representam centros ativos funcionais.

Para produção de um polímero, é necessário que os monômeros apresentem determinada funcionalidade mínima. Espécies que apresentem funcionalidade menor que dois não são capazes de formar macromoléculas.

Isso se dá, pois, uma vez que dois monômeros, sejam eles iguais ou diferentes entre si, tenham apenas um ponto reativo, a reação entre eles irá resultar em uma molécula com grau de polimerização igual a 2, de modo que o produto não irá apresentar elevada massa molar.

Por outro lado, considerando outros dois monômeros em que cada um tenha $f=2$, a reação entre eles resultará em uma ligação formada em um de seus dois pontos reativos. Ou seja, a molécula resultante ainda irá apresentar dois pontos reativos, cada um deles proveniente de um dos monômeros. A presença de 2 pontos reativos nessa molécula formada dá condições para que mais monômeros se liguem à molécula, aumentando seu grau de polimerização, permitindo a formação de moléculas com elevada massa molar. A reação entre monômeros monofuncionais ($f=1$) e bifuncionais ($f=2$) é ilustrada na Figura 2.8.

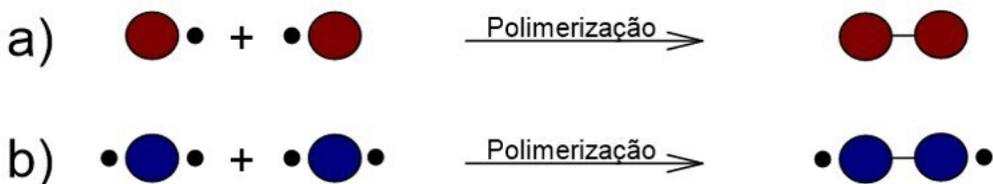


Figura 2.8 – Representação esquemática da reação entre (a) monômeros monofuncionais e (b) monômeros bifuncionais.

As reações de polimerização apresentam diferentes rotas e etapas. O conjunto de etapas específicas de cada tipo de polimerização é chamado de **mecanismo de reação**. Dessa forma, as reações de polimerização podem ser classificadas de acordo com as características individuais de cada mecanismo.

Há dois principais mecanismos de polimerização por meio dos quais é possível sintetizar os mais variados polímeros. São eles: Polimerização por crescimento em cadeia e polimerização por crescimento em etapas.

2.3.1.1 Polimerização em cadeia

O processo de polimerização em cadeia recebe esse nome pelo mecanismo de reação que ele apresenta, onde os monômeros são adicionados sucessivamente a macromolécula em formação. Nesse processo, geralmente o centro ativo corresponde a insaturações e alguns ciclos. Esse tipo de síntese se dá em três etapas distintas.

A primeira delas é a chamada etapa de **iniciação**. Na iniciação ocorre a geração de centros ativos a partir da cisão das insaturações e ciclos presentes nos monômeros. A formação dos centros ativos se dá por meio da decomposição de uma molécula em radicais livres, cátions ou ânions, denominada de iniciador de polimerização. Uma vez que o primeiro monômero foi atacado pelo iniciador, a etapa de iniciação se encerra. A representação gráfica dessa etapa é mostrada na Figura 2.9.1.

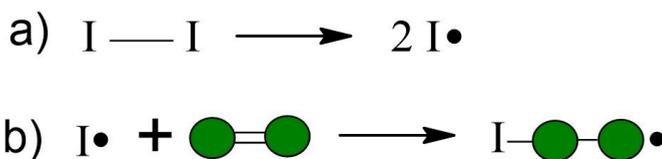


Figura 2.9.1 – Representação da (a) decomposição do iniciador e (b) funcionalidade do primeiro monômero.

A segunda etapa é conhecida como **propagação**. Na propagação, o centro ativo do produto final da etapa de iniciação ataca outro monômero, se ligando a ele. Esse processo de adição sucessiva de monômeros a cadeia em formação se repete para os monômeros presentes no meio reacional – justificando o nome do processo. Devido ao fato de ocorrer a adição sucessiva de novos monômeros ao polímero, esse mecanismo também é conhecido como **poliadição**. A etapa de propagação está ilustrada na Figura 2.9.2.

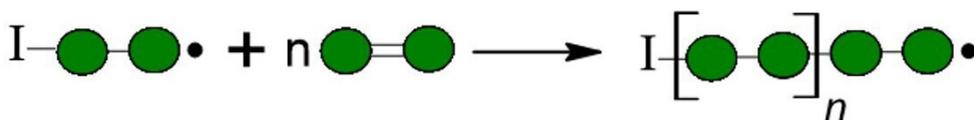


Figura 2.9.2 – Representação gráfica da etapa de propagação da poliadição para n monômeros.

Por fim, tem-se a etapa de **terminação**, em que ocorre a eliminação do centro ativo e os monômeros param de ser adicionados à macromolécula. Essa eliminação pode se dar por dois métodos distintos: Combinação de duas macromoléculas ou por desproporcionamento.

A terminação pelo método de **combinação** se caracteriza pela junção de duas macromoléculas em crescimento no meio reacional. Assim, o encontro dessas moléculas resulta na interação dos centros ativos de cada uma delas, formando uma ligação de modo que as cadeias vão se combinar em uma única macromolécula. A macromolécula resultante apresenta elevada massa molar uma vez que sua massa molar corresponde à soma das massas molares das moléculas individuais que se combinaram.

A terminação pelo **desproporcionamento** ocorre quando um hidrogênio do carbono adjacente àquele da extremidade de uma cadeia em crescimento se transfere para o carbono da extremidade de outra cadeia, também em crescimento. O carbono que transfere um átomo de hidrogênio para outra cadeia forma uma dupla ligação com o carbono da extremidade, eliminando o centro ativo. Por outro lado, o recebimento do hidrogênio elimina o centro ativo da cadeia receptora.

A Figura 2.9.3, a seguir, mostra esquematicamente a etapa de terminação da poliadicação considerando a terminação pela combinação de duas moléculas.

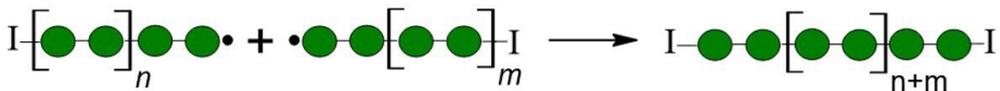


Figura 2.9.3 – Representação gráfica da etapa de terminação da poliadicação pela combinação de duas macromoléculas com n e m graus de polimerização.

Nesse método de polimerização, todos os monômeros presentes em meio reacional se ligam uns aos outros de modo que todos os seus átomos constituintes estarão presentes no polímero produzido. A Figura 2.10, a seguir, mostra as etapas da poliadicação na reação de polimerização para obtenção do polietileno. Embora a polimerização em cadeia apresente três etapas bem definidas, cada etapa ocorre a uma velocidade alta, de modo que uma elevada massa molar é alcançada rapidamente.

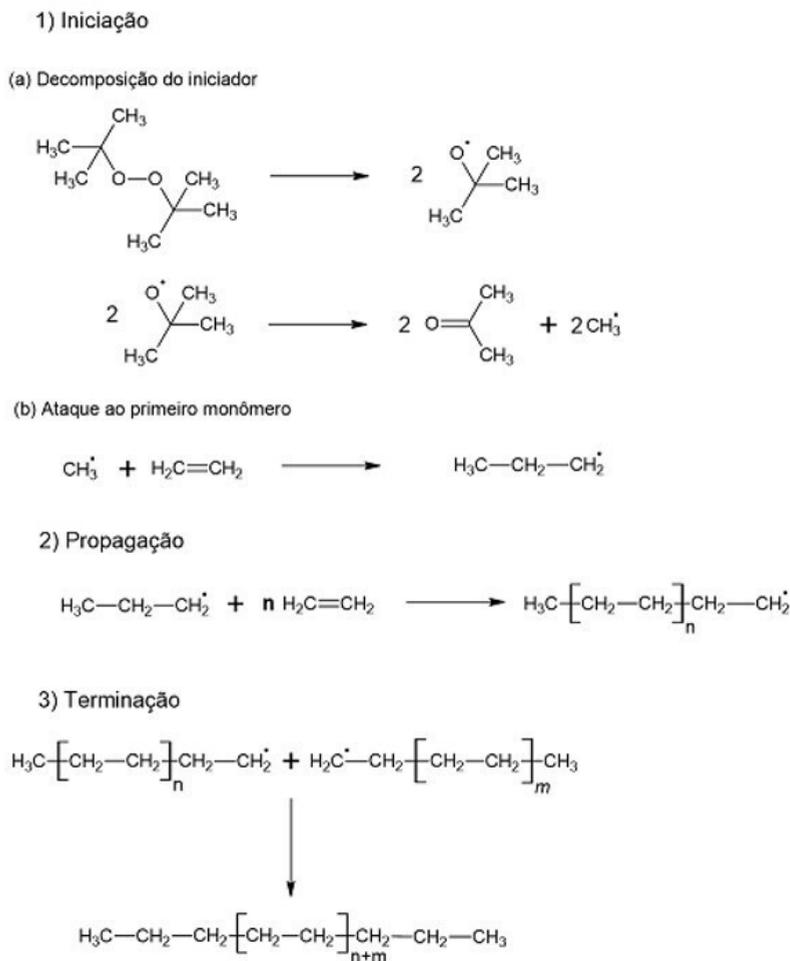


Figura 2.10 – Mecanismo de reação em cadeia na síntese de polietileno.

2.3.1.2 Polimerização em etapas

A polimerização em etapas é um outro tipo de reação de polimerização por meio da qual é possível produzir polímeros sintéticos. Diferente do que ocorre na polimerização em cadeia, na polimerização em etapas o centro ativo para a síntese polimérica consiste em grupos funcionais. Outra diferença em relação à polimerização em cadeia é que, no processo de polimerização em etapas pode-se ocorrer a formação de produtos secundários com baixa massa molar, como por exemplo, H_2O e HCl .

Além disso, a polimerização em etapas não necessita da presença de um iniciador para formação dos centros ativos. O iniciador é dispensado pois todos os monômeros são reativos, interagem e formam ligações pelo fornecimento de calor ao sistema reacional.

Uma consequência disso é que, uma vez que calor é fornecido ao sistema, os monômeros reagem entre si formando, simultaneamente, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros etc., conforme ilustrado na Figura 2.11. Essas espécies, independentemente de sua massa molar, são igualmente reativas em relação aos monômeros originais, característica denominada de “Princípio da igual reatividade”.

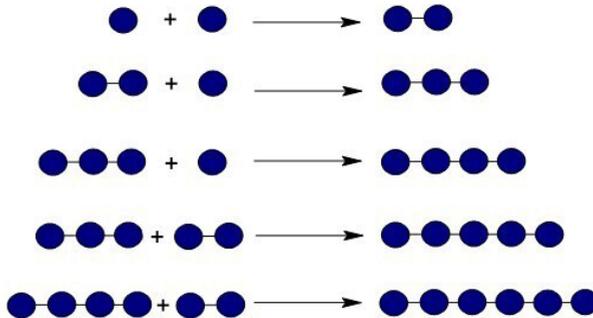


Figura 2.11 – Representação gráfica da formação de dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmetros.

O que acontece é que a massa molar se torna suficientemente elevada com o tempo, após grande conversão dos monômeros, quando moléculas com baixo grau de polimerização (como por exemplo dímeros ou tetrâmeros) começam a reagir entre si para formar o polímero. Ou seja, a obtenção do polímero se dá em etapas individuais em que os monômeros e oligômeros se condensam, eliminando moléculas secundárias até o momento em que seja alcançada elevada massa molar. Devido a essa característica, esse mecanismo de reação é chamado de polimerização em etapas e também é conhecido por **policondensação** (Figura 2.12).

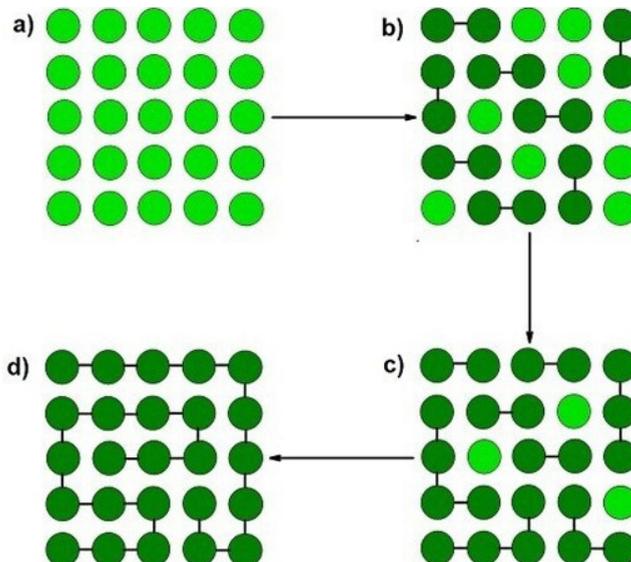


Figura 2.12 – Representação dos (a) monômeros em meio reacional, (b) formação de dímeros, (c) oligômeros reagindo e aumentando a massa molar e (d) obtenção da macromolécula.

Conforme já discutido, na poliadicação a formação dos centros ativos nos monômeros ocorre através da intervenção de um iniciador. No entanto, na policondensação a funcionalidade dos monômeros é dada por grupos funcionais. A funcionalidade $f=2$ é requisito mínimo necessário para polimerização, de modo que monômeros com $f=2$, geralmente, formam polímeros com cadeia linear. Para monômeros com $f>2$, o polímero sintetizado pode apresentar ramificações e/ou ligações cruzadas. A Figura 2.13 ilustra a polimerização a partir de monômeros com funcionalidade $f=2$ e $f=3$ para visualização.

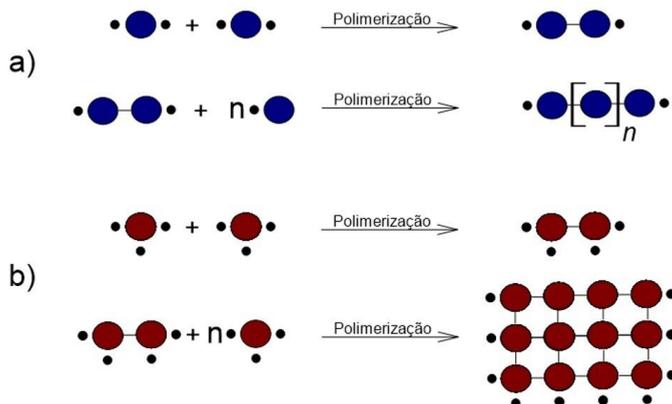


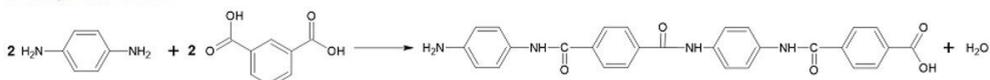
Figura 2.13 – Representação gráfica da polimerização de (a) monômeros bifuncionais e (b) monômeros trifuncionais.

Nesse mecanismo de síntese polimérica nem todos os átomos presentes nos monômeros estarão presentes na composição final do polímero obtido. Esse fato é consequência da eliminação de moléculas de baixa massa molar na reação entre os grupos funcionais dos monômeros que darão origem ao polímero. A Figura 2.14 traz um exemplo de mecanismo de reação por polimerização em etapas na obtenção de poliaramida.

Formação de dímeros



Formação de tetrâmeros



Formação do polímero



Figura 2.14 – Mecanismo de policondensação na produção de poliaramida.

2.3.1.3 Comparações entre polimerização em etapas e polimerização em cadeia

Muitas vezes, a compreensão dos dois principais mecanismos de polimerização pode ficar mais clara ao se comparar suas principais características. Nesse sentido, a Tabela 2.4 a seguir resume algumas das principais informações que diferenciam a polimerização em etapas da polimerização em cadeia.

Tabela 2.4 – Diferença entre os mecanismos de polimerização

| Polimerização em cadeia (poliadição) | Polimerização em etapas (policondensação) |
|---|---|
| Necessita de um iniciador para ocorrer | Ocorre sem a presença de um iniciador |
| Massa molar elevada é alcançada logo no início da reação | Massa molar cresce lentamente com o tempo de reação |
| Centro ativo é uma insaturação | Centro ativo é um grupo funcional |
| Todos os átomos dos monômeros estão presentes no polímero | Nem todos os átomos dos monômeros estão no polímero formado |
| Geralmente produz cadeia carbônica | Geralmente produz cadeia heterogênea |

2.4 NOMENCLATURA⁹

A partir dos conceitos de monômeros, meros, polímeros e do conhecimento a respeito das reações de polimerização, é possível entender as regras de nomenclatura para os materiais poliméricos.

Como se sabe, um polímero é definido como uma substância constituída pela repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos. A(s) espécie(s) de átomo(s) ou grupo(s) de átomo(s) em que consiste a unidade de repetição ao longo da cadeia polimérica é(são) chamada(s) de mero, enquanto a(s) molécula(s) que dá(ão) origem ao mero é(são) chamada(s) de monômero.

Dito isso, a primeira regra, de acordo com a recomendação da divisão de Polímeros da IUPAC publicada em 2008, é que a nomenclatura deve levar em consideração o monômero, precedido do termo “poli”, do modo como é exposto na Tabela 2.5.

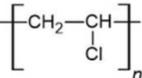
Regra Geral: O nome do polímero é dado pela expressão **“poli” + nome do monômero**. Por exemplo: Polietileno, Poliestireno, polipropileno etc.

No entanto, alguns monômeros têm nome composto por mais de uma palavra. Nesse caso, a recomendação da IUPAC é de que o nome do monômero seja colocado entre parênteses na nomenclatura, precedido do termo “poli”. Por exemplo, o polímero oriundo do monômero “cloreto de vinila” tem nomenclatura dada por poli(cloreto de vinila), conforme mostra a Tabela 2.5.

Essa recomendação também se aplica para estruturas que apresentem alguma ambiguidade. Assim, também é recomendado o uso dos parênteses para eliminar essa

ambiguidade. Isso se segue, por exemplo, para estruturas que apresentam isomerismo geométrico. Nesse caso, o monômero aparece entre parênteses, incluindo o tipo de isômero que representa, precedido pelo termo “poli”. Por exemplo, um polímero derivado do isopreno, também mostrado na Tabela 2.5, com isomeria cis é chamado de poli(cis-1,4-isopreno) e o isômero trans do isopreno resulta no polímero poli(trans-1,4-isopreno).

Tabela 2.5 – Nomenclatura de alguns polímeros de acordo com a IUPAC

| Monômero | Polímero |
|---|--|
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Etileno | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ Poli(etileno) |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  Estireno | $\left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$  Poli(estireno) |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  Cloreto de Vinila | $\left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$  Poli(cloreto de vinila) |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  Isopreno | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ Poli(1,4 trans-isopreno) |
| | $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ Poli(1,4 cis-isopreno) |

Porém, com o intuito de facilitar a nomenclatura, não é incomum observar nos textos técnicos que, mesmo polímeros originados de monômeros com nome composto, são escritos sem a presença dos parênteses, simplesmente adicionando o tempo “poli” antes do primeiro termo do monômero. Assim, é possível encontrar o nome poli(metil metacrilato) na forma de polimetil metacrilato.

Para a isomeria geométrica, em termos de simplificação, há uma alteração na ordem dos termos utilizados para identificar o polímero. Nesses casos, a designação da isomeria inicia a nomenclatura e o termo “poli” acompanha o monômero. Assim, para o caso de um polímero derivado do isômero isopreno, a nomenclatura é dada por cis-1,4-poliisopreno para o isômero cis e trans-1,4-poliisopreno para o isômero trans.

Uma outra regra de simplificação amplamente utilizada, relatada em livros didáticos, é o uso de siglas para identificação dos polímeros. Assim, nomes complexos apresentam abreviação em poucas letras.

Regra de abreviações: Em linhas gerais, utiliza-se a inicial de cada termo do polímero para determinação da sigla. **Nota:** As siglas são, geralmente, obtidas a partir da terminologia em inglês do polímero. Por exemplo: **Poli**Estireno apresenta a sigla **PS**, que é abreviado do inglês **Poly**Styrene; **Poli**Cloreto de Vinila do inglês **Poly**Vinyl Chloride é abreviado para **PVC**.

Devido a extensa aplicação dos polímeros no dia a dia, alguns dos termoplásticos commodities passaram a ser identificados por símbolos e códigos. Essa identificação tem o objetivo de facilitar o processo de reciclagem e segue a norma técnica ABNT NBR 13230. Assim sendo, os polímeros mais amplamente utilizados no cotidiano são identificados para poderem ser mais facilmente separados e devidamente reciclados. A Tabela 2.6 a seguir apresenta a simbologia dos polímeros.

Tabela 2.6 – Símbolos e códigos para identificação dos polímeros commodities

| Símbolo | Sigla | Nome do polímero |
|---|--------|---------------------------------------|
|  | PET | Polietileno tereftalato |
|  | PEAD | Polietileno de alta densidade |
|  | PVC | Policloreto de vinila |
|  | PEBD | Polietileno de baixa densidade |
|  | PP | Polipropileno |
|  | PS | Poliestireno |
|  | OUTROS | Polímeros diferentes dos supracitados |

A discussão apresentada até aqui se refere à nomenclatura de homopolímeros, ou seja, polímeros constituídos por uma única espécie de monômero. Porém, uma atenção especial deve ser dada à nomenclatura de polímeros constituídos por dois ou mais meros, os chamados copolímeros.

Para a nomeação de copolímeros, leva-se em consideração os comonômeros, ou seja, os tipos monômeros presentes.

Um fator levado em consideração na nomeação dos copolímeros é referente à disposição dos meros na estrutura copolimérica. Em relação a essa disposição, são 4 as

possibilidades: os copolímeros aleatórios, em que não há uma sequência lógica de distribuição dos meros na cadeia copolimérica; os copolímeros em bloco, no caso de os meros estarem ligados em sequência, ou seja, estarem em blocos que se alternam entre os tipos de meros; os copolímeros alternados, em que os meros se intercalam por toda a extensão do copolímero; e os copolímeros grafitizados, em que a cadeia principal é um homopolímero e apresenta uma ramificação que consiste em uma outra cadeia homopolimérica, no entanto, formada por monômeros de outra espécie.

De acordo com a IUPAC, os nomes dos monômeros aparecem ligados por um termo conector que serve para indicar o tipo de estrutura do copolímero. O termo referente ao tipo de estrutura é escrito de forma abreviada e em itálico entre os nomes dos monômeros. Pela recomendação da IUPAC, a ordem de citação dos monômeros na nomenclatura dos copolímeros é arbitrária.

Regra geral para copolímeros: O nome do polímero é dado pela expressão “poli” + (nome de um dos monômeros – termo indicativo da estrutura do copolímero – nome do outro monômero).

Um exemplo de nomenclatura para cada tipo de copolímero, em termos de estrutura é mostrado na Tabela 2.7 a seguir em que se considera copolímeros de estireno e butadieno.

Tabela 2.7 – Nomenclatura para cada tipo de arranjo de um copolímero formado pelos monômeros de estireno e butadieno

| Tipo | Estrutura | Nomenclatura |
|-------------|-----------|---|
| Aleatório | | Poli(estireno- <i>co</i> -butadieno) |
| Em bloco | | Poli(estireno- <i>block</i> -butadieno) |
| Alternado | | Poli(estireno- <i>alt</i> -butadieno) |
| Grafitizado | | Poli(estireno- <i>graft</i> -butadieno) |

2.5 ARQUITETURA MOLECULAR ¹⁰⁻¹²

Uma cadeia de um polímero pode ser disposta de diferentes formas ou arquiteturas moleculares (configuração e conformação macromolecular), as quais são dependentes do modo como o material foi polimerizado e de sua interação com o meio externo. Os principais tipos de arquitetura moleculares a serem mencionados são as cadeias lineares e ramificadas, além dos isomerismos conformacional, estrutural e o espacial.

2.5.1 CADEIAS LINEARES E RAMIFICADAS

Um polímero com cadeias lineares é obtido ao ser polimerizado a partir de monômeros bifuncionais, de forma que as cadeias poliméricas serão formadas linearmente e terão somente duas terminações. Quando se utiliza monômeros que possuem trifuncionalidade ou sob condições de processamento específicas, um ponto de ramificação pode ocorrer na cadeia polimérica, resultando em prolongamentos a partir da cadeia principal. Uma representação dos dois tipos de cadeias está presente na Figura 2.15.

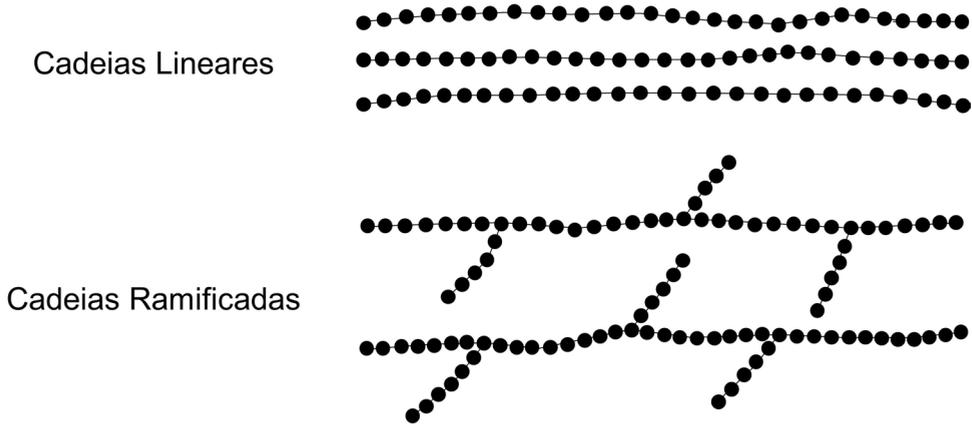


Figura 2.15 – Representação gráfica de cadeias poliméricas lineares e ramificadas.

O polietileno (PE) é um exemplo de polímero que pode apresentar as variações de cadeia, a depender do tipo e condições de polimerização utilizada. Os principais tipos de polietileno utilizados são o de alta densidade (PEAD), que é um polímero de cadeia linear, e o de baixa densidade (PEBD), que é um polímero de cadeia ramificada.

2.5.2 ISOMERISMO CONFORMACIONAL

O isomerismo conformacional está presente nos polímeros devido a capacidade dos grupos moleculares em rotacionar ao redor de uma ligação química, sendo assim passíveis de possuírem conformação *trans* ou *gauche*. A representação dessas conformações está presente na Figura 2.16. Em geral, a conformação *trans* é mais entalpicamente favorável do que a *gauche*, entretanto, é extremamente improvável que somente esta conformação irá ocorrer.

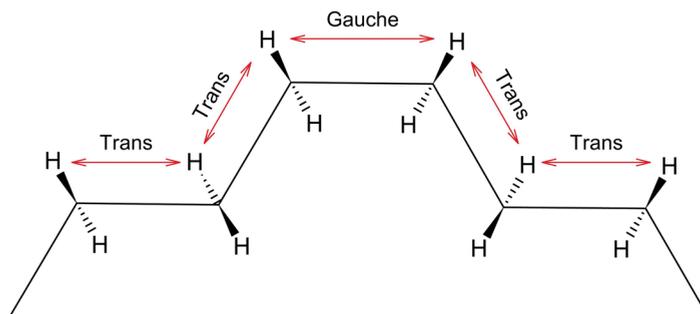


Figura 2.16 – Representação gráfica das conformações *trans* e *gauche* em um segmento de polietileno.

A conformação zig-zague planar é composta por somente conformações *trans* e, geralmente, ocorre em polímeros lineares no estado sólido que não possuem grupos laterais, tendo assim, maior facilidade de empacotamento. Um exemplo de polímero que pode possuir essa conformação é o polietileno (PE), segundo demonstrado na Figura 2.17.

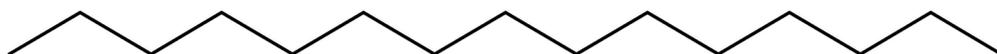


Figura 2.17 – Representação gráfica da conformação zig-zague planar.

A conformação helicoidal envolve a presença de ambas as conformações (*trans* e *gauche*) de forma ordenada. Esse tipo de conformação geralmente ocorre em polímeros no estado sólido, que possuem grupos laterais grandes, cuja presença destes grupos acaba por distorcer a organização das cadeias e originar este tipo de conformação (Figura 2.18).

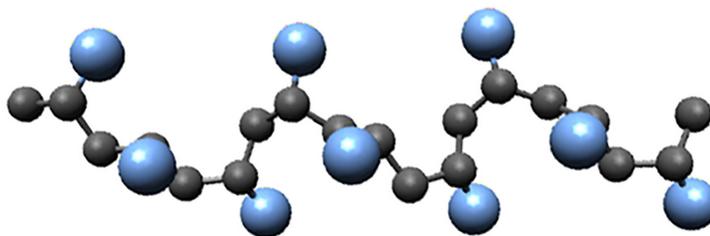


Figura 2.18 – Representação gráfica da conformação helicoidal, onde as esferas pretas são os átomos de carbonos e as esferas azuis são os grupos laterais.

A conformação em novelo envolve a presença de ambas as conformações (*trans* e *gauche*), entretanto, não há uma ordem na presença delas. Esse tipo de conformação está presente em cadeias poliméricas que estejam em solução ou no estado fundido, ou na parte amorfa de um polímero em estado sólido. Uma representação desse tipo está presente na Figura 2.19.

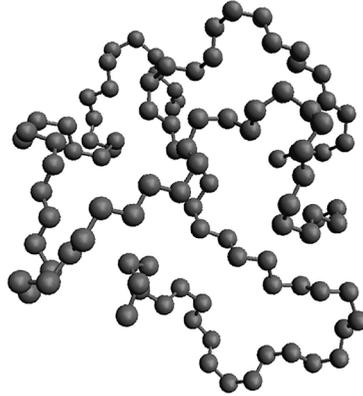
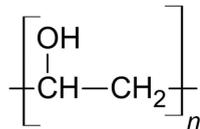


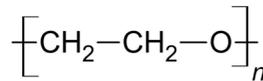
Figura 2.19 – Representação gráfica da conformação em novelo, onde apenas os átomos de carbono estão representados.

2.5.3 ISOMERISMO ESTRUTURAL

Similarmente a moléculas de baixa massa molar, os polímeros também podem possuir isomeria estrutural, cujo mero de dois polímeros terão a mesma quantidade de elementos, mas organizados de forma distinta. Um exemplo de isomeria estrutural encontra-se na comparação entre os polímeros poli(álcool vinílico) e poli(etileno glicol), conforme demonstrado na Figura 2.20.



Poli(álcool vinílico)



Poli(etileno glicol)

Figura 2.20 – Estruturas química do poli(álcool vinílico) e do poli(etileno glicol), dois isômeros estruturais.

2.5.4 ISOMERISMO ESPACIAL

O isomerismo espacial ou estereoisomerismo para os polímeros está, principalmente, focado na presença de isômeros *cis-trans* e de enantiômeros.

O isomerismo *cis-trans* é importante para os polímeros devido à diferença nas propriedades físico-químicas dos isômeros. Um exemplo é o polímero derivado do isopreno, que possui dois isômeros espaciais (Figura 2.21), o *cis*-1,4-poli-isopreno, também chamado de borracha natural, o qual é um material mole e grudento no seu

estado não vulcanizado, e o *trans*-1,4-poli-isopreno, comumente denominado de *gutta-percha*, sendo um material não grudento e muito mais duro.

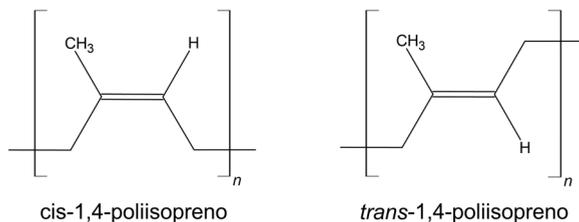


Figura 2.21 – Isomeria *cis-trans* presente na estrutura do polímero derivado do isopreno.

O enantiomerismo é outro tipo de isomerismo importante para os polímeros, pois a presença de carbonos assimétricos com grupos laterais na cadeia polimérica é capaz de gerar uma regularidade espacial conhecida como taticidade. Para um polímero, a depender da regularidade, três tipos de arranjos são passíveis de ocorrer e são denominados **isotático**, **sindiotático** e **atático**, conforme estão representados na Figura 2.22. Um polímero, caso possua os grupos laterais dispostos do mesmo lado da cadeia polimérica é chamado de isotático e se possuir a disposição dos grupos laterais de maneira alternada, é chamado de sindiotático. Entretanto, caso não haja nenhuma regularidade na disposição dos grupos laterais, ele é um polímero atático.

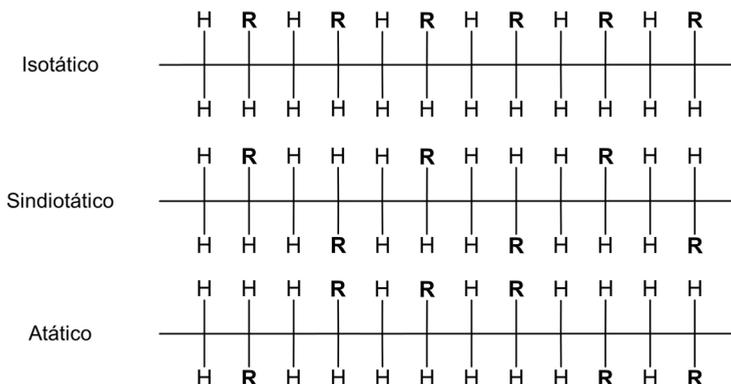


Figura 2.22 – Representação gráfica da taticidade dos polímeros.

2.6 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS ¹³⁻¹⁶

Considerando a presença dos polímeros no nosso cotidiano e reconhecendo a importância desses materiais para sociedade atual, compreender as características dos materiais poliméricos se torna essencial para quem se envolve com polímeros.

A compreensão do comportamento e das características dos materiais poliméricos contribui para a definição de parâmetros de processamento, escolha do material e para a determinação de suas aplicações. Para contemplar este estudo, é necessário, então, abordar as características estruturais dos materiais poliméricos. A estrutura do

material tem relação direta com as propriedades que o material apresenta, que por sua vez irá ditar quais as possibilidades de aplicações e definir suas limitações.

2.6.1 VISCOELASTICIDADE

Uma propriedade de suma relevância dos polímeros está relacionada com o comportamento de deformação do material quando submetido a uma aplicação de tensão sobre ele. O estudo desse comportamento é chamado de **reologia**. No ramo da reologia, o fluxo ou o escoamento de um material contém a definição de dois comportamentos extremos: os sólidos perfeitos e os fluidos perfeitos.

Para entender esses dois comportamentos, imagine que em um material hipotético foi aplicada uma tensão que causou nesse material uma deformação. Após a retirada da tensão aplicada, assume-se duas possibilidades de resposta da deformação imposta: a de que toda a deformação é recuperada e a de que a deformação resultante não é recuperada.

Para o primeiro caso, ou seja, quando a deformação é totalmente recuperada em um processo **reversível**, diz-se que a deformação é **elástica**. A esse comportamento é atribuído a definição de **sólido elástico perfeito** ou **sólido elástico ideal**. Pode-se entender o comportamento de tensão e deformação de um sólido perfeito como sendo o mesmo observado em uma mola. Assim sendo, da mesma forma do que acontece para uma mola, a deformação é proporcional à tensão de aplicação e, quando a tensão é retirada, a deformação se recupera e a mola responde de modo a recuperar a deformação, retornando ao estado inicial, imediatamente antes da aplicação de tensão. Uma representação esquemática de um sólido perfeito é mostrada na Figura 2.23, a seguir.

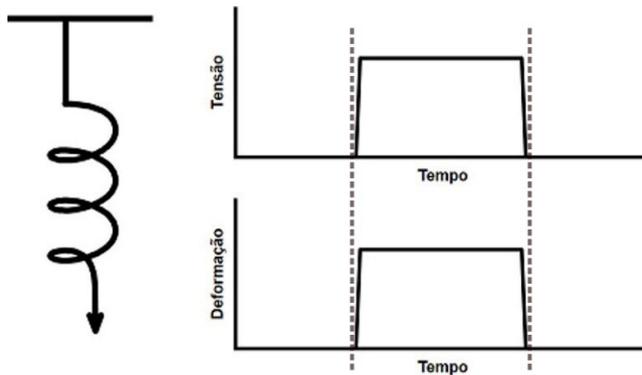


Figura 2.23 – Representação do comportamento de tensão e deformação de um sólido perfeito.

Por outro lado, quando a deformação do material não é recuperada, diz-se que o processo é **irreversível** e é caracterizado como sendo um fluxo **viscoso**, sendo o material em questão definido como um **fluido viscoso perfeito** ou **ideal**. Analogamente à associação de uma mola a um sólido perfeito, um fluido perfeito é associado a um amortecedor para ilustrar seu comportamento de tensão e deformação. Desse modo,

ao aplicar uma tensão, uma deformação começa a se formar no material. Caso a tensão seja mantida por um período de tempo, a deformação irá aumentar linearmente enquanto a tensão for aplicada. Ao aliviar a aplicação da tensão, a deformação deixa de aumentar, no entanto, não recupera, de modo que a tensão resultante e permanente é igual àquela observada no material imediatamente antes de a tensão ser removida. A Figura 2.24 ilustra esquematicamente o comportamento de um fluido perfeito.

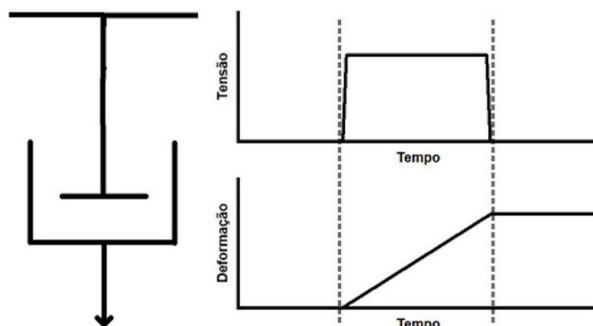


Figura 2.24 – Representação do comportamento de tensão e deformação de um fluido perfeito.

Nesses sistemas de tensão e deformação, a escala de tempo em que o fenômeno ocorre tem grande importância para entender a resposta do material. Para tanto, é determinado o chamado **número de Deborah**, De .

O número de Deborah é dado pela razão entre o tempo necessário para o material retornar a seu estado de equilíbrio (após remoção da solitação mecânica aplicada), chamado de tempo de relaxação, λ_r , e o período de tempo pelo qual a tensão foi aplicada, t , ou seja $De = \lambda_r/t$.

De também é compreendido como sendo a relação entre as componentes elásticas e viscosas de um material. Para sólidos ideais, o tempo de relaxação é suficientemente grande em relação ao tempo de aplicação da tensão mecânica, de modo que $De \rightarrow \infty$. Já para os fluidos ideais o tempo de relaxação é muito pequeno, se comparado com o tempo de aplicação da tensão mecânica, de modo que $De \rightarrow 0$.

No entanto, tanto do ponto de vista mecânico da tensão e deformação, quanto do tempo de vista de escala temporal, os materiais poliméricos não se enquadram em nenhum dos extremos definidos, ou seja, não são definidos como sólidos elásticos ideais com $De \rightarrow \infty$ e nem como fluidos viscosos ideais com $De \rightarrow 0$.

Na verdade, os polímeros têm um comportamento intermediário pois apresentam uma componente viscosa e uma componente elástica no seu perfil reológico. Devido a isso, os materiais poliméricos são chamados de materiais **viscoelásticos**.

Considerando as associações de mola e amortecedor para sólidos elásticos ideais e fluidos viscosos ideais, respectivamente, para os polímeros, que são viscoelásticos, a associação feita em termos de tensão e deformação une os dois comportamentos citados uma vez que apresentam ambas as componentes elástica e viscosa.

Existem dois principais modelos que visam explicar o comportamento dos polímeros pela junção dos equivalentes mecânicos de uma mola e de um amortecedor. São eles: Modelo de Maxwell e Modelo de Kevin-Voigt.

O modelo de Maxwell, mostrado na Figura 2.25, é geralmente aplicado para viscoelásticos que estão no estado fluido. Nesse modelo, a mola, representando a componente elástica, é colocada em série com o amortecedor, representando a componente viscosa. Assim, ao se aplicar uma tensão, a deformação é dada pela soma das contribuições de cada dispositivo. A contribuição da componente elástica (mola) é dada instantaneamente enquanto a deformação proveniente da componente viscosa (amortecedor) aumenta gradualmente durante todo o tempo em que a tensão é aplicada. Ao se remover a tensão, a deformação elástica se recupera e a deformação viscosa corresponde à deformação permanente.

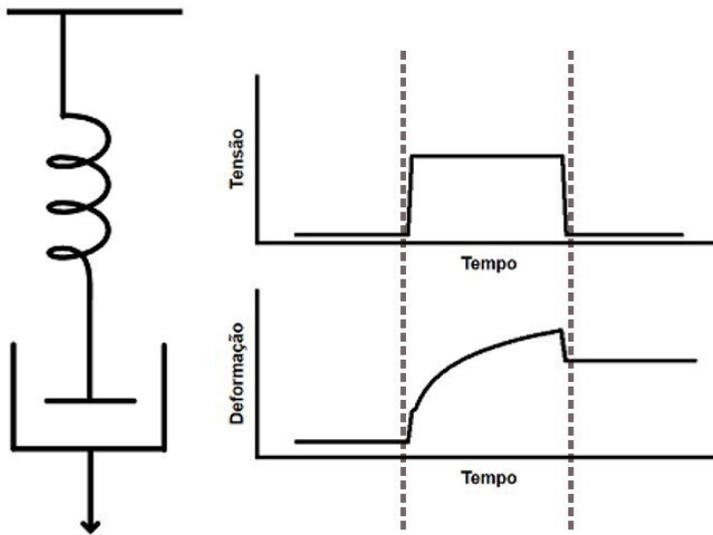


Figura 2.25 – Representação do modelo de Maxwell para um líquido viscoelástico.

O modelo de Kevin-Voigt, mostrado na Figura 2.26, por outro lado, explica o comportamento de viscoelásticos no estado sólido. Aqui, os dispositivos mola e amortecedor são colocados em paralelo de modo que, ao aplicar uma tensão por um determinado período de tempo, a deformação se dará gradualmente. Nesse modelo, a mola não consegue se deformar instantaneamente pois essa deformação é retardada pelo amortecedor, em outras palavras, a deformação elástica é restringida pela deformação viscosa. Ao remover a aplicação da tensão, a deformação começa a se recuperar gradualmente até não restar deformação permanente, ou seja, a deformação viscosa é recuperada pela contribuição da deformação elástica.

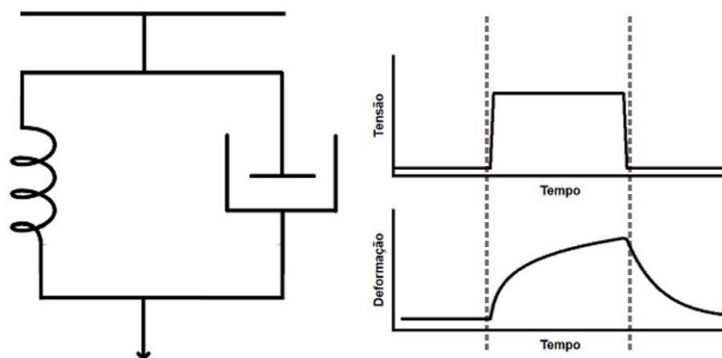


Figura 2.26 – Representação do modelo de Kelvin-Voigt para um sólido viscoelástico.

Materiais viscoelásticos têm número de Deborah intermediário, ou seja, $0 < De_{\text{viscoelástico}} < \infty$. Geralmente, para polímeros em temperaturas acima da temperatura de fusão o tempo de relaxação se encontra no intervalo $1\text{s} < \lambda_T < 1000\text{ s}$, já para soluções poliméricas, esse parâmetro varia de $1 \times 10^{-12}\text{s} < \lambda_T < 1 \times 10^{-3}\text{ s}$.

Contudo, além dos estudos sobre o comportamento de tensão e deformação e da escala de tempo, a reologia se dedica a estudar o escoamento dos materiais. Nesse sentido, tem-se a definição de **viscosidade**. A viscosidade de um material é entendida como a quantificação da resistência que um fluido apresenta em escoar.

Para materiais poliméricos, o valor da viscosidade é ditado pela estrutura física e química da macromolécula. Porém, essa propriedade não é fixa, ao contrário, a viscosidade tem uma variação a depender das condições ao qual o fluido é submetido.

A variação da viscosidade pode se dar em função da temperatura do polímero, da pressão exercida sobre ele e pode ainda variar em função da taxa de cisalhamento aplicada. No caso de taxa de cisalhamento, têm-se diferentes comportamentos quando se analisa o material sob uma variação da taxa de cisalhamento e quando se analisa o material sob uma taxa de cisalhamento constante.

Sob uma taxa de cisalhamento que varia, os viscoelásticos podem ter três comportamentos diferentes, conforme exposto na Figura 2.27:

- 1) **Fluidos Dilatantes:** Materiais que aumentam sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento;
- 2) **Fluidos Newtonianos:** Materiais cuja viscosidade não varia com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento;
- 3) **Fluidos Pseudoplásticos:** Materiais cuja viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

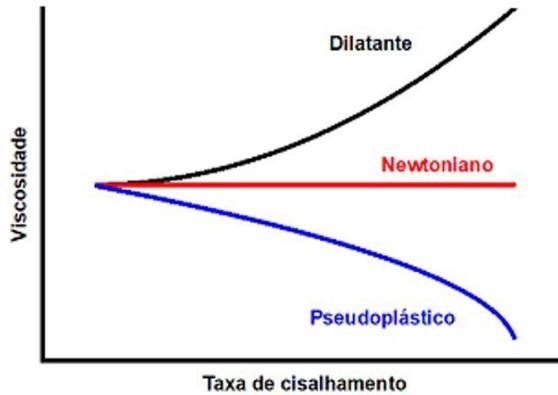


Figura 2.27 – Representação gráfica do comportamento da viscosidade sob uma taxa de cisalhamento variável.

Sob uma taxa de cisalhamento constante, os comportamentos possíveis de serem observados nos polímeros viscoelásticos, conforme pode ser visto na Figura 2.28 são:

- 1) **Fluidos Tixotrópicos:** Materiais que de forma reversível diminuem a viscosidade com o tempo sob aplicação de taxa de cisalhamento constante;
- 2) **Fluidos Independentes do Tempo:** Materiais que a viscosidade não apresenta variações quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante por um determinado período de tempo;
- 3) **Fluidos Reopéxicos:** Materiais cuja viscosidade aumenta de forma reversível se forem submetidos a uma taxa de cisalhamento constante por um intervalo de tempo.

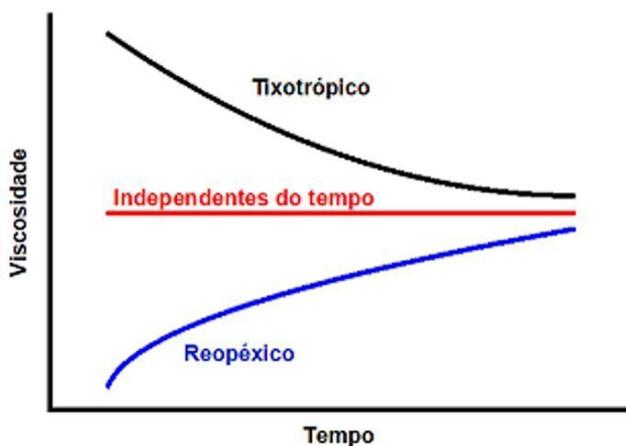


Figura 2.28 – Perfis de comportamento de variação da viscosidade com o tempo.

Logo, as características reológicas de viscoelasticidade, escala temporal de deformação e as variações da viscosidade devem sempre ser levadas em consideração para entendimento do polímero, uma vez que cada polímero tem suas próprias particularidades nas propriedades. Ou seja, não é possível generalizar determinado comportamento para todos os polímeros. Desse modo, fica evidente a importância de se conhecer as propriedades reológicas dos materiais poliméricos tanto no estado fundido quanto em solução.

2.6.2 FORÇAS INTERMOLECULARES E INTRAMOLECULARES

As forças moleculares presentes nos polímeros são responsáveis por influenciar em propriedades que são frequentemente consideradas em termos de pesquisa e produção desses materiais, como temperatura de fusão, rigidez, estabilidade química e física, ponto de ebulição, temperatura de transição vítrea e cristalinidade, por exemplo.

Em materiais poliméricos, dois tipos de forças são consideradas: as forças atuantes na ligação entre os átomos que constituem a cadeia polimérica e as forças envolvidas na interação física entre cadeias poliméricas diferentes.

As forças referentes às ligações químicas dos átomos de uma mesma cadeia são chamadas de forças **intramoleculares**. Esse tipo de ligação, a ligação química, é considerada de curto alcance. De modo geral, as forças intermoleculares que dizem respeito as ligações atômicas, mostradas na Figura 2.29, podem ser de três tipos diferentes:

1) **Metálica:** As ligações metálicas são aquelas que ocorrem envolvendo átomos metálicos e são caracterizadas pela facilidade de um átomo metálico ceder elétrons, formando uma “nuvem de elétrons”, e formar cátions. Considera-se que os elétrons cedidos não pertencem a nenhum átomo específico e que possuem mobilidade para vagar pela nuvem de elétrons;

2) **Iônica:** As ligações iônicas, diferente das ligações metálicas, ocorrem quando apenas um átomo envolvido na ligação é capaz de ceder elétrons enquanto o outro átomo envolvido precisa receber tais elétrons. Portanto, as espécies envolvidas apresentam grande diferença de eletronegatividade entre si. Nessas ligações, o recebimento e a doação de elétrons se dão de modo a tornar as camadas de valências completas;

3) **Covalente:** As ligações covalentes consistem na ligação entre dois átomos ou duas espécies de átomos que necessitam receber átomos para completar sua camada de valência, ou seja, é um tipo de ligação comum entre átomos que apresentam considerável eletronegatividade. Para atingir esse objetivo, tais átomos compartilham elétrons aos pares, completando suas camadas de valência.

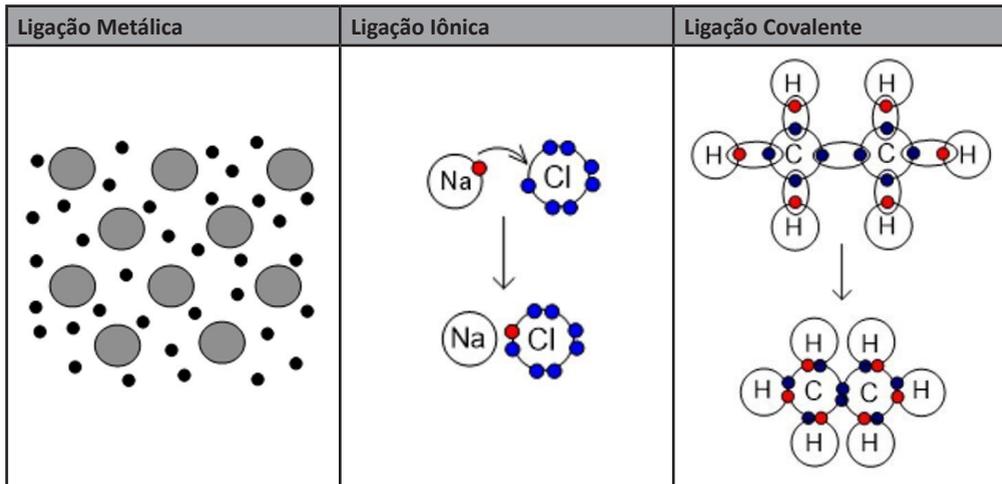


Figura 2.29 – Representação das interações intramoleculares.

Nos polímeros, as forças intramoleculares são majoritariamente referentes às ligações covalentes, como observado na ligação entre átomos de carbono e entre carbono e hidrogênio, por exemplo. São ligações estáveis e, por isso, para rompê-las é necessário um fornecimento de energia considerável. Dessa forma, a estabilidade dos polímeros é mensurada com base nas ligações da cadeia principal, ou seja, com base nas forças intramoleculares.

Por outro lado, as forças referentes às interações entre duas moléculas poliméricas diferentes são conhecidas como **forças intermoleculares**. Essas interações entre moléculas são interações do tipo física e, portanto, são mais fracas e consideradas de longo alcance, se comparadas as ligações químicas. As forças intermoleculares são chamadas de forças de Van der Waals e representam o somatório de todas as interações físicas que acontecem entre as moléculas em geral.

As forças de Van der Waals dependem da distância entre as moléculas. Assim, muitas propriedades físicas dos polímeros são dependentes da conformação (arranjos relacionados à rotação sobre ligações simples) e da configuração (arranjos relacionados à ligação química real sobre um determinado átomo), uma vez que ambos afetam a proximidade entre os segmentos de cadeia e conseqüentemente a intensidade das forças secundárias. As forças de Van der Waals podem ser de três naturezas distintas:

1) **Interações dipolo induzido-dipolo induzido ou interações de dispersão de London:** São interações de caráter universal pois está presente em todos os tipos de moléculas, inclusive nos polímeros. Essas interações ocorrem entre moléculas que não apresentam momento dipolo resultante, ou seja, moléculas apolares. O que acontece é que a nuvem eletrônica de cada momento não é estática. Ao contrário, é comum ocorrer descolamento dessa nuvem eletrônica provocando um momento dipolo momentâneo, caracterizado pela formação de cargas parciais (δ^+ e δ^-), que por sua vez, irá induzir a formação de um dipolo em uma outra molécula, resultando em interações físicas entre as moléculas apolares. As interações dipolo induzido-dipolo induzido são mostradas esquematicamente na Figura 2.30.

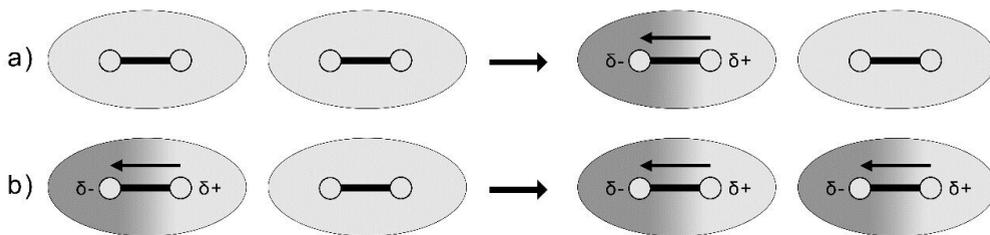


Figura 2.30 – Interações de dispersão de London dada por a) deslocamento da nuvem eletrônica de uma molécula apolar e b) indução do dipolo em molécula apolar adjacente.

2) **Interações dipolo permanente-dipolo permanente ou interações de Keesome**: Esse tipo de interação intermolecular ocorre com moléculas que apresentam momento dipolo permanente. Esse momento dipolo é proveniente da diferença de eletronegatividade dos átomos constituintes da molécula, causando uma distribuição assimétrica de carga na molécula. Assim, essa molécula apresenta cargas parciais bem definidas e permanentes. As interações físicas são dadas, então, por forças de atração e repulsão eletrostática, como pode ser visto na Figura 2.31.

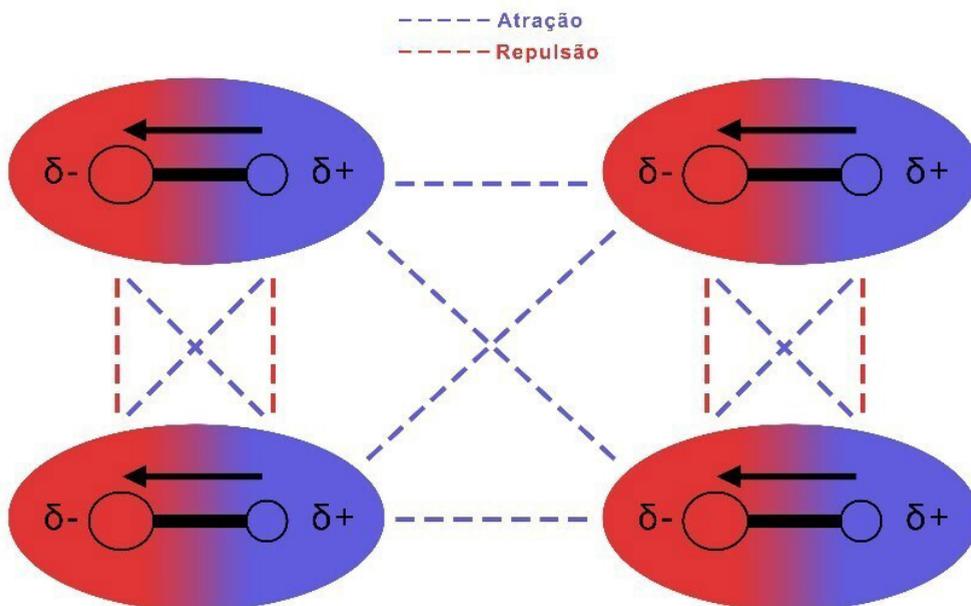


Figura 2.31 – Interações de Keesome dada entre moléculas polares que apresentam interações físicas eletrostáticas entre si.

Um tipo específico de interações dipolo permanente-dipolo permanente são as chamadas Ligações de Hidrogênio. Esse tipo de interação tem o mesmo princípio daquelas vistas nas interações de Keesome com a ressalva de que o polo positivo envolvido é sempre referente ao hidrogênio de uma molécula. Esse hidrogênio interage com

átomos correspondentes ao dipolo negativo de uma molécula adjacente, usualmente são Flúor, Oxigênio e Nitrogênio, formando a ligação de hidrogênio;

3) **Interações dipolo permanente-dipolo induzido ou Interações de Debye:** As interações de Debye são interações físicas que ocorrem entre moléculas apolares e moléculas polares, ou seja, moléculas com dipolo resultante nulo e permanente, respectivamente. Nesse caso, a molécula polar induz a formação de um dipolo resultante diferente de zero na molécula apolar, formando um dipolo induzido. Após a formação do dipolo, interações físicas de atração e repulsão ocorrem entre as moléculas envolvidas. Esse tipo de interação é mostrado na Figura 2.32.

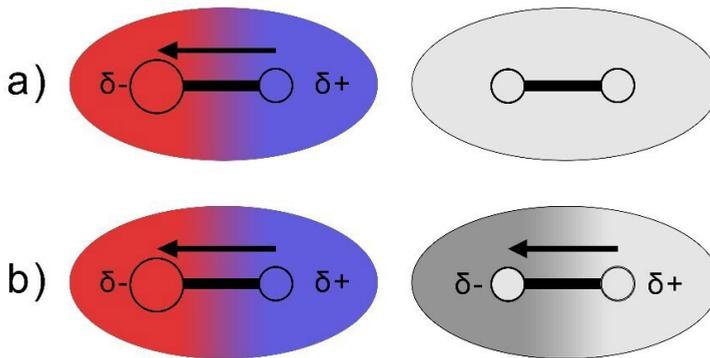


Figura 2.32 – Interações de Debye em que a) uma molécula polar interage com uma molécula apolar e b) induz um momento dipolo na molécula apolar.

Diversos exemplos da influência das forças moleculares nos polímeros podem ser dados. Por exemplo, na condição ambiente, as substâncias metano, etano e eteno são todas gasosas, enquanto o hexano e octano são líquidos e o polietileno é um sólido. Essa tendência na mudança do estado físico dessas substâncias na condição ambiente se deve principalmente a um aumento na massa molar de cada substância e no aumento das forças moleculares à medida que o comprimento da cadeia aumenta.

Outro exemplo da influência das forças moleculares é em relação a cadeias poliméricas apolares. Os segmentos de cadeia em polímeros apolares, como o polietileno e o polipropileno são atraídos uns aos outros por forças intermoleculares fracas resultantes da interação envolvendo dipolos induzidos. As forças de dispersão de London são as principais forças presentes entre as cadeias em muitos termoplásticos e elastômeros. No entanto, as principais ligações intermoleculares em polímeros termofixos são as forças primárias covalentes.

Em relação a polímeros com momento dipolo resultante, os segmentos de cadeia em polímeros fortemente polares, como poli(álcool vinílico) e a celulose, são atraídos uns aos outros por ligações de hidrogênio, nas quais os átomos de oxigênio em um segmento são atraídos pelos átomos de hidrogênio de outro segmento da macromolécula. As ligações de hidrogênio intermoleculares geralmente estão presentes em fi-

bras, como algodão, lã, seda, poliamidas (PA), poliácridonitrila (PAN), poliésteres e poliuretanos (PUs).

2.6.3 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Devido à energia cinética inerente as cadeias poliméricas, sua fração amorfa se encontra em movimento constante. A mobilidade dos segmentos moleculares é reduzida em menores temperaturas de forma reversível. A temperatura na qual esse movimento dos segmentos moleculares da cadeia polimérica amorfa se torna significativo é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g). Alterações na temperatura de transição vítrea de um polímero e consequentemente na mobilidade dos segmentos de cadeia impacta em diversas propriedades dos materiais polímeros como seu comportamento mecânico e em seu processo de cristalização.

Diversas abordagens termodinâmicas e cinéticas são empregadas para compreender e mensurar a variação nas propriedades à medida que um polímero passa do estado vítreo (abaixo da temperatura de transição vítrea) para o estado borrachoso (acima da temperatura de transição vítrea). Esses envolvem o coeficiente de expansão, a compressibilidade, o índice de refração e a capacidade calorífica.

A Tabela 2.8 mostra a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) de alguns polímeros.

Tabela 2.8 – Temperaturas T_g e T_f para alguns polímeros

| Polímero | Sigla | T_g (°C) | T_f (°C) |
|---------------------------------------|--------|-----------------|------------|
| Poliamida 6 | PA 6 | 47 – 57 | 220 |
| Poliamida 6,6 | PA 6,6 | 47 – 57 | 269 |
| Poli(amida-imida) | PAI | 277 | — |
| Policarbonato | PC | 150 | — |
| Poli(éter éter cetona) | PEEK | 137 – 152 | 335 – 395 |
| Polietileno de alta densidade | PEAD | — | 146 |
| Polietileno de baixa densidade | PEBD | (-133) – (-103) | 105 – 115 |
| Politereftalato de etileno | PET | 69 – 115 | 265 |
| Cis-1,4-poliisopreno | IR | (-74) – (-69) | 36 |
| Polimetilmetacrilato atático | PMMA | 106 – 113 | — |
| Polipropileno isotático | PP | 2 – 11 | 186 |
| Poliestireno atático | PS | 100 | — |
| Politetrafluoretileno | PTFE | 120 | 327 – 345 |
| Poli(álcool vinílico) | PVOH | 48 – 72 | 156 – 191 |
| Poli(acetato de vinila) | PVAc | 24 – 31 | 175 |
| Poli(cloreto de vinila) | PVC | 71 – 98 | 210 – 310 |

2.6.4 CRISTALINIDADE

A estrutura química determina a facilidade de um material polimérico sofrer o processo de cristalização e apresentar uma microestrutura composta por regiões amorfas e cristalinas. Em geral, a facilidade de cristalização de um polímero está associada a uma estrutura macromolecular simétrica que permite um empacotamento próximo dos segmentos de cadeia. A cristalinidade também é favorecida por interações intermoleculares intensas (forças secundárias). Assim, polímeros como o polietileno de alta densidade (PEAD) e o politetrafluoretileno (PTFE) que apresentam cadeias altamente simétricas têm uma alta tendência para formar sólidos de elevada cristalinidade. Já o policloreto de vinila (PVC) atático, com seu átomo de cloro assimétrico, tende a apresentar uma grande fração amorfa e o cloreto de polivinilideno (PVDC), com seus dois átomos de cloro, tende a apresentar uma grande fração cristalina, uma vez que os átomos de cloro são simétricos. O efeito das interações intermoleculares pode ser constatado no poli(álcool vinílico) (PVOH) atático que é parcialmente cristalino, mesmo apresentando uma cadeia assimétrica. Essa tendência a cristalização do PVOH é atribuída à presença de ligações de hidrogênio intermoleculares.

De forma geral, as interações intermoleculares também impactam muitas propriedades, incluindo a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f). O PEAD, embora altamente simétrico, tem uma temperatura de fusão da fase cristalina baixa (135 °C), enquanto o náilon 66, simétrico e que apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares, exibe uma temperatura de fusão da fase cristalina (T_f) de aproximadamente 270 °C.

2.6.5 POLÍMEROS EM SOLUÇÃO

A formação de uma solução polimérica ocorre por meio da dissolução das macromoléculas do polímero no estado sólido em um solvente líquido. Essa dissolução é entendida como sendo a separação das interações intermoleculares, como as interações de dispersão de London, interações de Kessome, interações de Debye e as ligações de hidrogênio.

O mecanismo de solubilização do polímero se dá em duas etapas. A primeira delas consiste na difusão das moléculas do solvente para o polímero, formando um gel (sistema em que uma fase líquida – solvente – está dispersa em uma fase sólida – polímero). A segunda etapa consiste na desintegração do gel formado devido ao excesso de moléculas do solvente no polímero que leva à separação das cadeias, rompendo as forças intermoleculares. Dessa forma, as cadeias poliméricas são separadas umas das outras dando origem a uma solução verdadeira.

A solubilização é influenciada tanto por fatores físicos do polímero, como cristalinidade, densidade e intensidade das forças intermoleculares e massa molar, quanto por fatores químicos do solvente e do polímero, como sua polaridade.

As características físicas de cristalinidade, intensidade das interações intermoleculares e massa molar, de modo geral, aumentam a dificuldade de solubilização dos polímeros quanto mais pronunciadas essas características forem. Por outro lado, a solubilidade depende da afinidade química entre o polímero e o solvente. Solventes que apresentarem similaridade nas forças de dispersão (δD), de Debye e de Kessome (δP) e nas ligações de hidrogênio (δH) com os polímeros são considerados bons solventes.

Nesse sentido, um solvente é considerado bom solvente quando é compatível com o polímero e é capaz de solubilizá-lo facilmente, dispersando as cadeias de modo que as interações entre o solvente e o polímero superam as interações intermoleculares das moléculas poliméricas. Do contrário, quando o solvente não consegue dissolver o polímero, por não ser compatível de modo que as interações solvente-polímero não superam as interações polímero-polímero, o solvente é considerado um mau solvente.

Para mensurar se um solvente é apropriado para solubilizar determinado polímero é utilizado o chamado parâmetro de solubilidade. O parâmetro de solubilidade é uma estimativa da facilidade em separar as moléculas de uma substância. Para polímeros, esse parâmetro está associado ao processo de solubilização, pois assim se tem a separação das moléculas até redução drástica na intensidade das interações intermoleculares.

Ou seja, a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero deve ser pequena para que seja possível ocorrer de forma eficiente o processo de solubilização. A magnitude da diferença dos parâmetros, geralmente, é menor que a unidade. Porém, de acordo com a Teoria de Hildebrand, para muitos polímeros, essa diferença pode ser maior, chegando a um valor de 1,7.

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentamos um breve histórico sobre os materiais poliméricos, as definições e suas principais classificações. Foram também discutidas e apresentadas as regras de nomenclatura. Ainda foram apresentados os principais aspectos da estrutura dos materiais poliméricos e suas propriedades. As diferentes aplicações de nanoestruturas poliméricas, foco deste livro em questão serão apresentadas nos demais capítulos. Espera-se que esse capítulo sirva de base teórica para auxiliar na compreensão dos demais capítulos e que possa motivar a todos os interessados a buscar aprofundar seu conhecimento nos materiais poliméricos nas obras apresentadas ao longo do texto.

2.8 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Qual a definição de polímero, oligômero, mero e monômero?

Questão 2

Como os materiais poliméricos podem ser classificados em relação às suas propriedades mecânicas?

Questão 3

Toda molécula de baixa massa molar pode ser utilizada como monômero em uma reação de polimerização? Justifique

Questão 4

Qual a diferença entre polímeros biodegradáveis, biobaseados e bioplásticos?

Questão 5

Explique as principais diferenças entre a polimerização em etapas (policondensação) e em cadeia (poliadição).

Questão 6

Cite duas classificações em relação à arquitetura molecular dos materiais poliméricos. Correlacione cada uma delas com as propriedades do material.

Questão 7

Como a presença de ligações cruzadas interferem nas propriedades térmicas de um polímero?

Questão 8

Correlacione estrutura e propriedade de polímeros no estado sólido e em solução.

REFERÊNCIAS

1. Morawetz, H. *Polymers: The Origins and Growth of a Science*; Dover Publications: Nova Iorque, 2002.
2. Andrade, C.; Dias, M.; Lucas, E.; Oliveira, C.; Tabak, D. *Compêndio de Nomenclatura Macromolecular*; E-papers: Rio de Janeiro, 2002.
3. Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*; Edgar Blücher: São Paulo, 1999.
4. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; McNaught, A. D.; Wilkinson, A., Eds.; 2nd ed.; Blackwell Science: Oxford, 1997.
5. Odian, G. *Principles of Polymerization*; 4th ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 2004.
6. Oliveira, C. M. F.; Coutinho, F. M. B. *Reações de Polimerização em Cadeia - Mecanismo e Cinética*; Interciência: Rio de Janeiro, 2006.
7. Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis*:

- Theory and Practice; Springer: Berlin, 2013.
8. Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. *Polymer Chemistry*; Springer: Berlin, 2017.
 9. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 13230: Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia; 2008.
 10. Billmeyer, F. W. *Textbook of polymer science*; 3rd ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 1984.
 11. Canevarolo Jr., S. V *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*; Artliber Editora: São Paulo, 2006.
 12. Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*; 3rd ed.; CRC Press: Nova Iorque, 2011.
 13. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; 4th ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 2005.
 14. Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, 2003.
 15. Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. *Reologia De Polimeros Fundidos*; 2nd ed.; EdUFSCar: São Carlos, 2006.
 16. Seymour, R. B.; Carraher, C. E. *Structure—Property Relationships in Polymers*; Springer US: Boston, 1984.

SOBRE OS AUTORES



Caio Vinicius Lima Natarelli: Engenheiro de materiais formado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ (2017) e mestre em Engenharia de Biomateriais pela Universidade Federal de Lavras – UFLA (2019). Atualmente é aluno de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais, com foco em polímeros e biopolímeros.



Juliano Elvis Oliveira: Doutor em Ciência e Engenharia de pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2011). Atualmente é professor na Universidade Federal de Lavras onde atua em cursos de graduação e pós-graduação em química e engenharia. Tem experiência na área de polímeros biodegradáveis e biopolímeros, nanoestruturas poliméricas e liberação controlada.



Luiz Henrique Capparelli Mattoso: possui graduação em Engenharia de Materiais, com mestrado e doutorado (1993) em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Tem especialização na França, e EUA e pós-doutorado em Nanotecnologia no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos pelo programa Labex (Laboratório da Embrapa no Exterior). Trabalhou com o Prof. Dr. Alan MacDiarmid, laureado com o Prêmio Nobel de Química de 2000, com o qual publicou artigos em revistas especializadas. É pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária desde 1994, já foi chefe de PeD e chefe-geral da unidade. Já orientou/supervisionou uma centena de alunos de doutorado e mestrado e pós-doutorandos. Coordenou vários projetos de pesquisa de âmbito Nacional, em particular a Rede de Pesquisa em Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Tem atuado nos seguintes temas: nanotecnologia, polímeros condutores, biopolímeros, bionanocompósitos, sensores, biomateriais, nanofibras, nanocelulose, borracha natural e desenvolvimento de materiais poliméricos de fonte renovável.



Mayara de Oliveira Santos: Mestranda no programa de pósgraduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Lavras, na linha de pesquisa de Materiais e o Meio Ambiente. Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Lavras (UFLA) em que recebeu o prêmio de mérito acadêmico por ter se destacado com o melhor desempenho do curso. Tem experiência como monitora na disciplina de Laboratório de Física A. Foi membro do núcleo de estudos Grupo Interdisciplinar de Cerâmicos. Atuou como bolsista no Programa Institucional de Bolsas em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/CNPq) em um projeto com ênfase em materiais cerâmicos intitulado: Influência do teor de caco em formulação de frita no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Exerceu atividade profissional em estágio extracurricular na área de processamento de polímeros para produção de embalagens.