

universidade de aveiro



POLÍMEROS

Conceitos Gerais

Ana Barros Timmons
Departamento de Química
Universidade de Aveiro

Aveiro, 11 de Abril de 2006

 **Definições Gerais**

 **Classificação de Polímeros**

 **Síntese de Polímeros**

 **Impacto Ambiental**

 **Processamento de polímeros**

Mer = unidade

monó*mero*

oligom*ero*

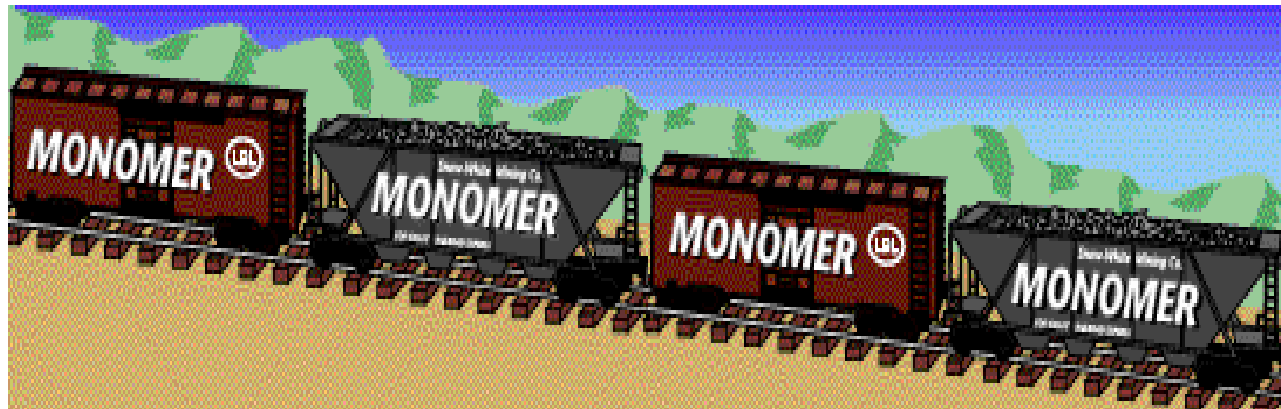
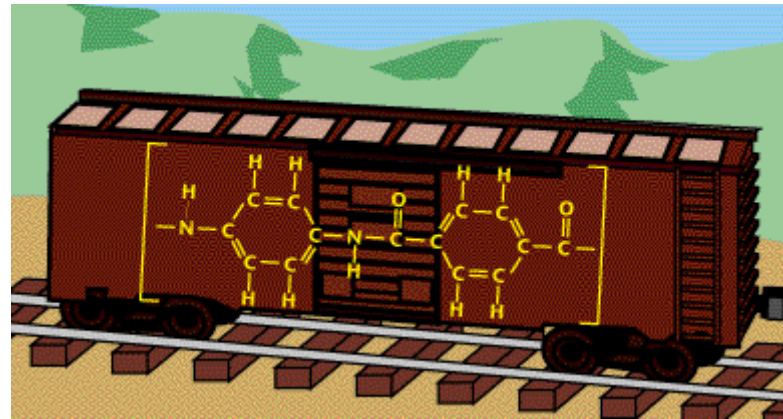
Polí*mero*

massa molecular

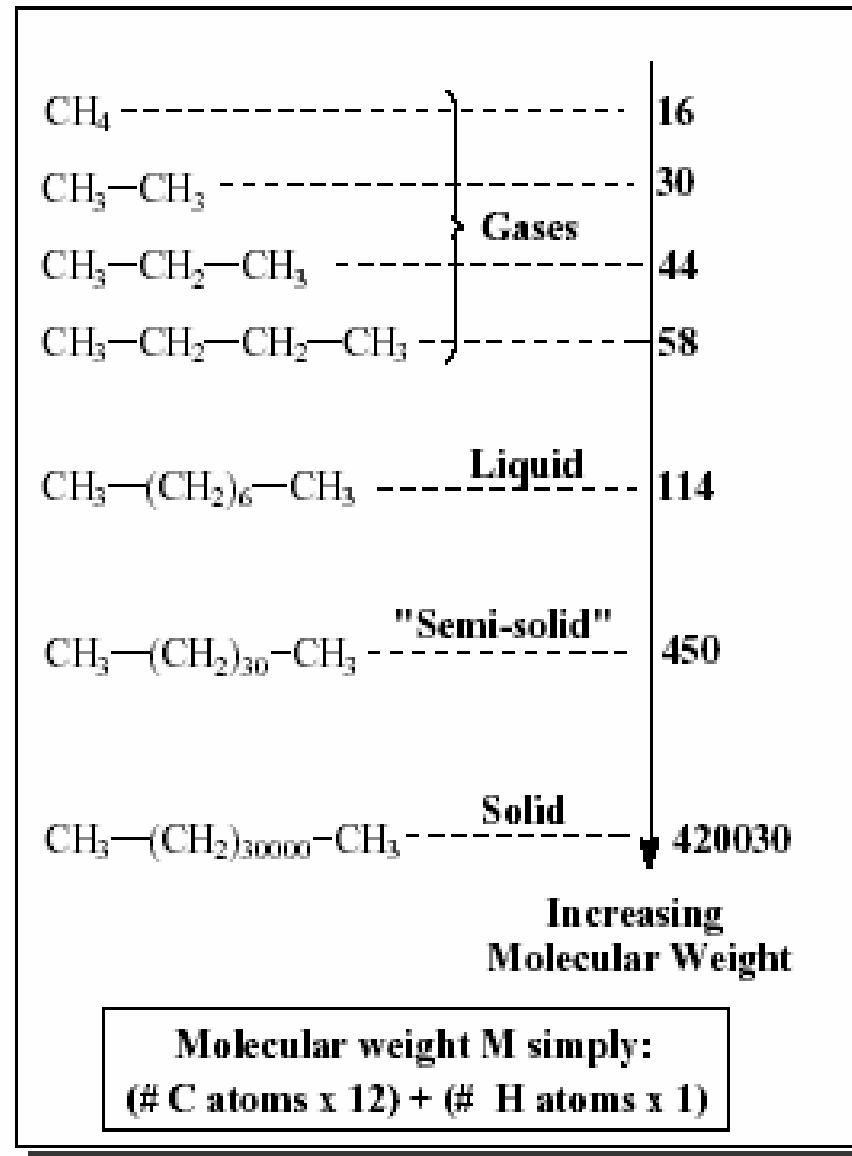
10^3 a 10^6

polímero = sequência de monómeros ligados entre si

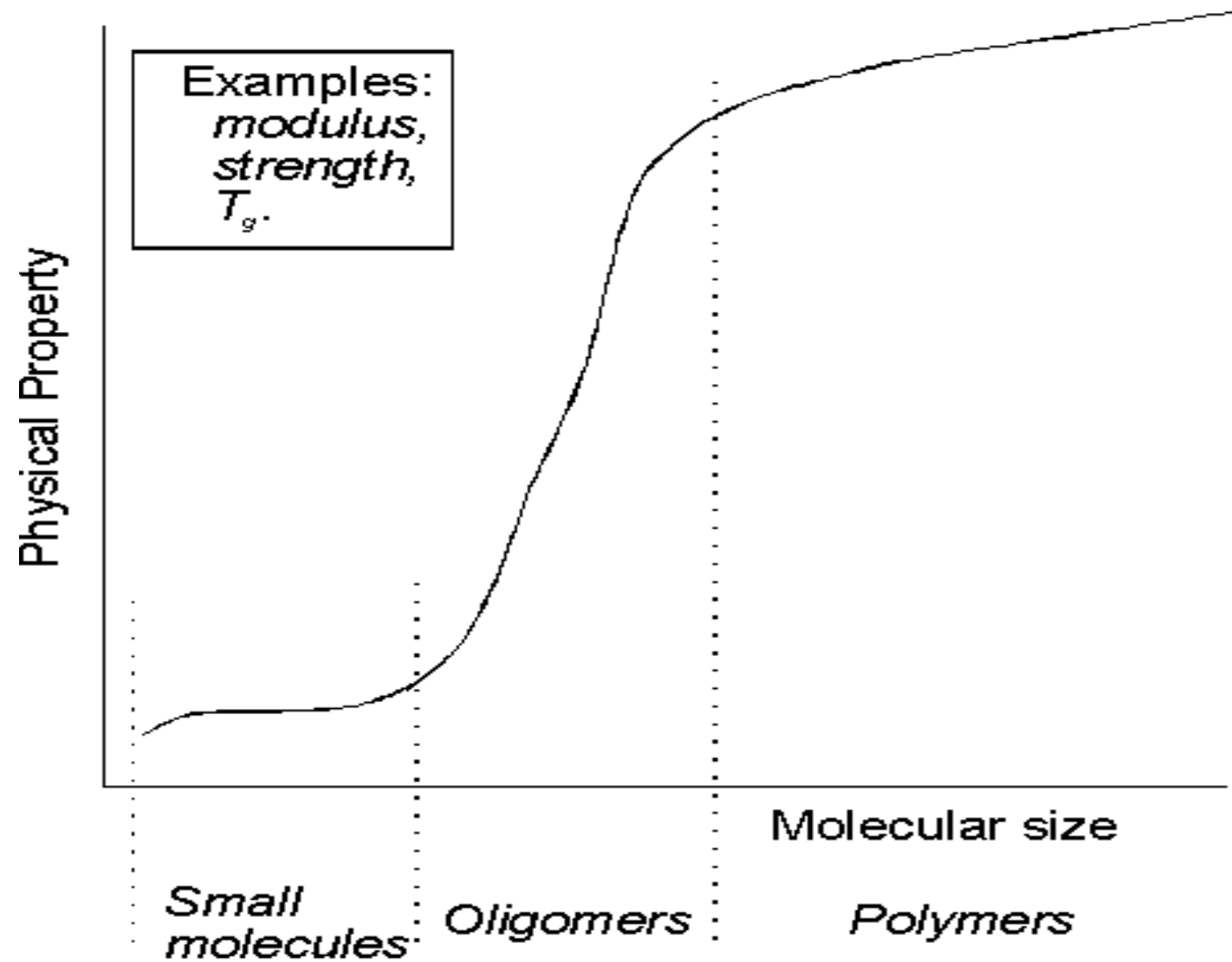
Covalentemente



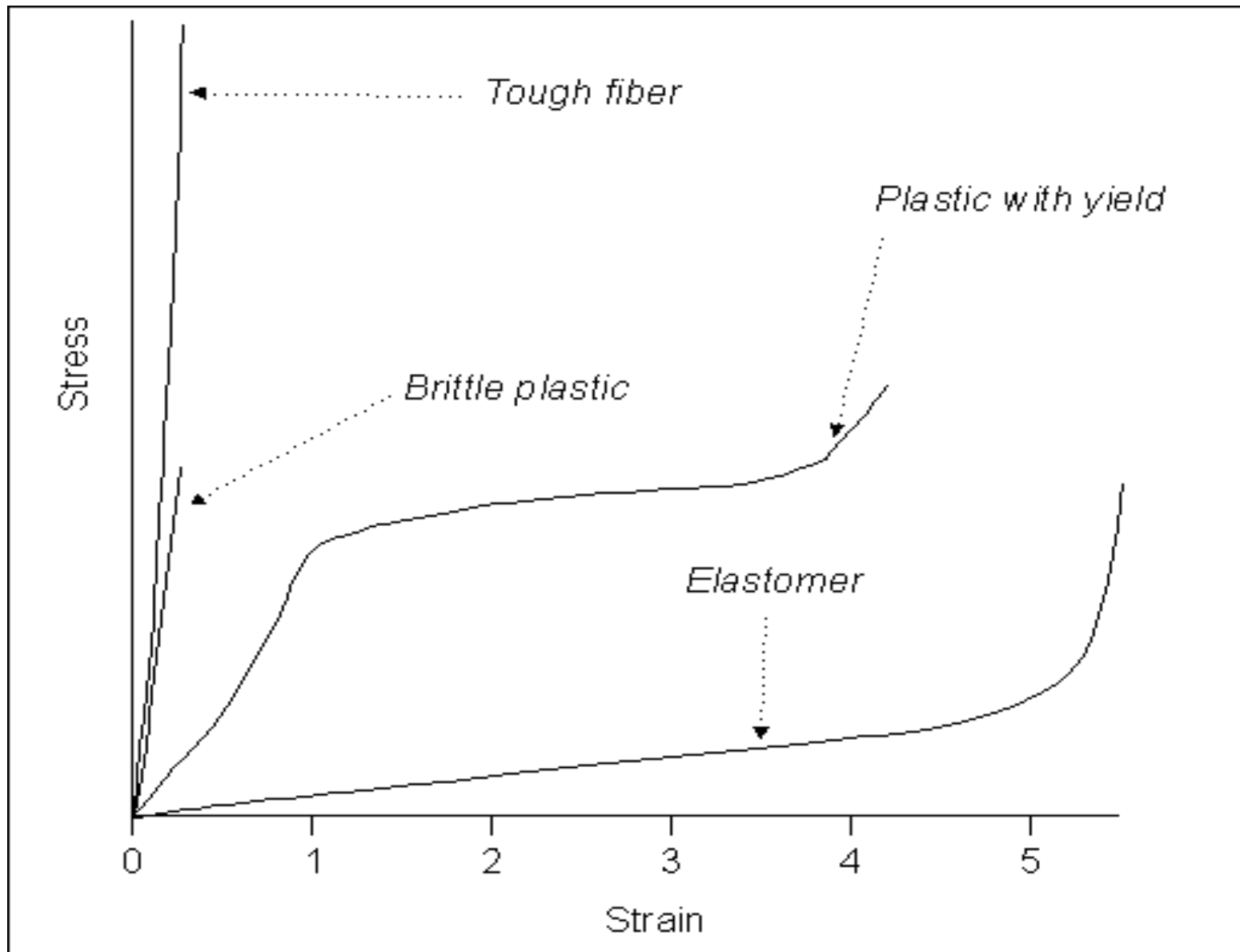
Ordens de grandeza das massas moleculares entre materiais poliméricos e materiais de baixa massa molecular



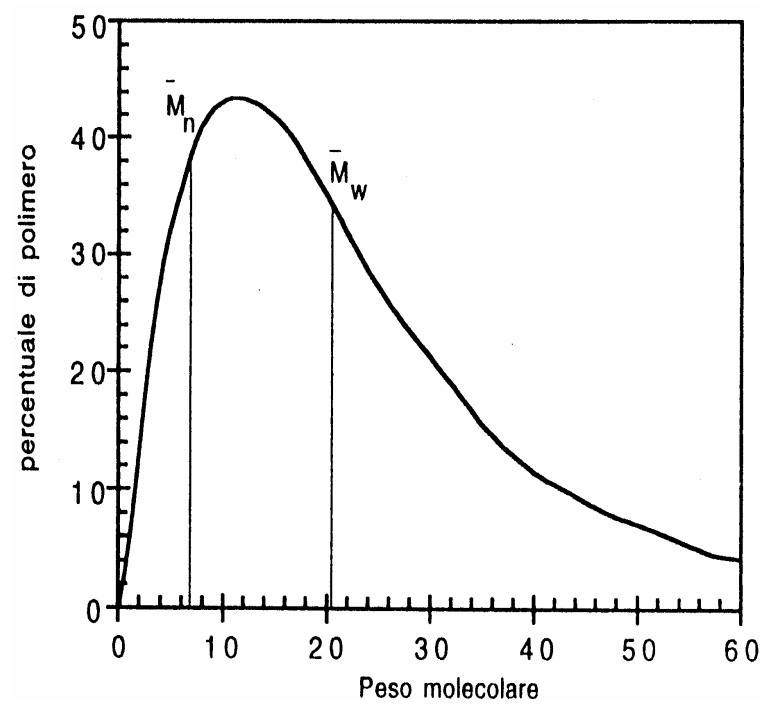
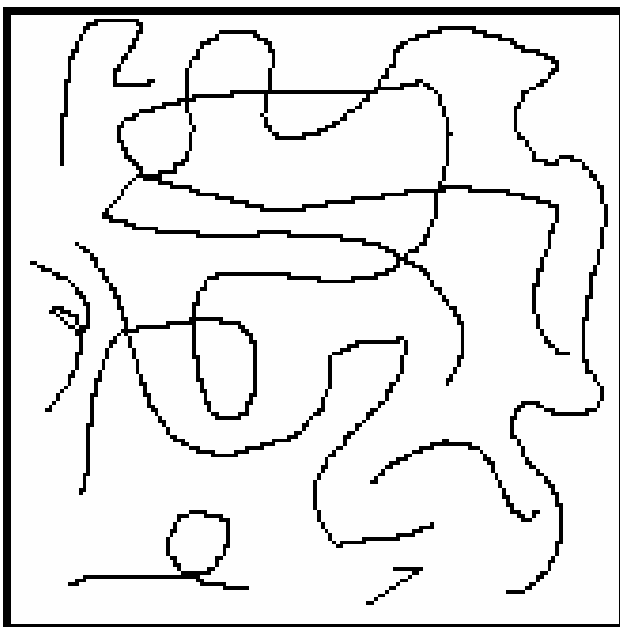
Relação entre as propriedades dos polímeros e M_w



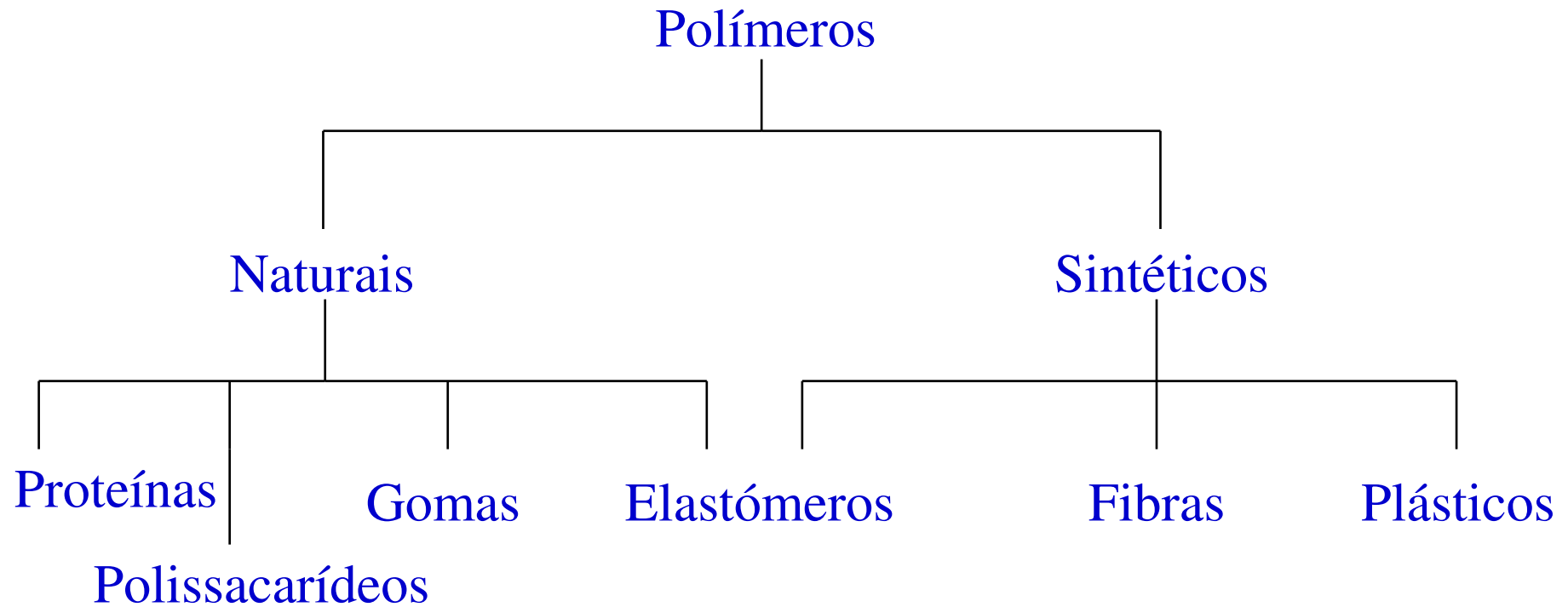
Comportamento mecânico de diferentes polímeros



Distribuição de tamanhos de cadeia



Grandes Famílias de Polímeros



Breve Revisão Histórica

Muito antes do termo polímero ter sido introduzido, o **latex de borracha**, a **goma arábica**, a **celulose**, etc. eram já utilizados.

1833 - introdução do termo **polímero**; vulcanização da borracha

1839 - poli(estireno)

1870 - celulóide

1927 - acetato de celulose e PVC

1930 - Carothers dá início a preparação de poli(ésteres) e poli(amidas); tem também início a produção industrial de poli(acetato de vinílo), de polímeros acrílicos, poli(estireno) poli(uretanos), melamina, resinas alquídicas e da borracha sintética poli(butadieno)

Apesar do sucesso comercial destes materiais, ainda não se tinha uma ideia definida sobre a sua estrutura

1953 - O modelo proposto por Staudinger que descrevia os polímeros como cadeias lineares de moléculas ligadas covalentemente (1924) valeu-lhe finalmente o Prémio Nobel

1963 - Ziegler e Natta receberam o Prémio Nobel pelo desenvolvimento de catalisadores de coordenação e respectiva aplicação que permitiram a produção de polímeros estereoregulares

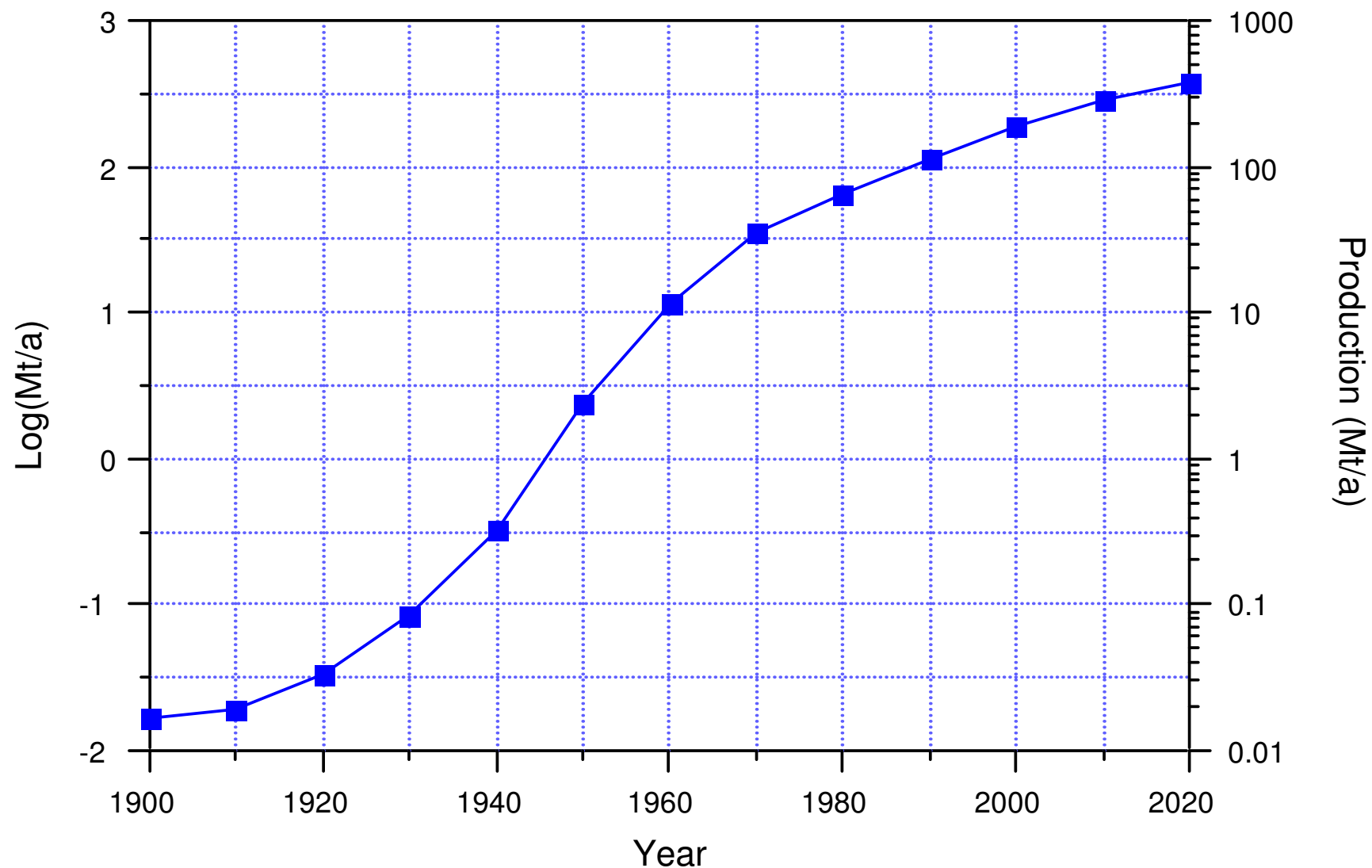
1974 - Flory recebeu o Prémio Nobel pelo desenvolvimento da teoria sobre o comportamento de polímeros em solução, bem como o desenvolvimento de métodos matemáticos capazes de descrever e compreender o mecanismo de policondensação.

1980 - Aparecimento dos cristais líquidos poliméricos

1990 - O interesse no uso destes materiais por parte das indústrias farmacêutica e das indústrias ligadas à opto e microelectrónica reforça o interesse nesta área científica.

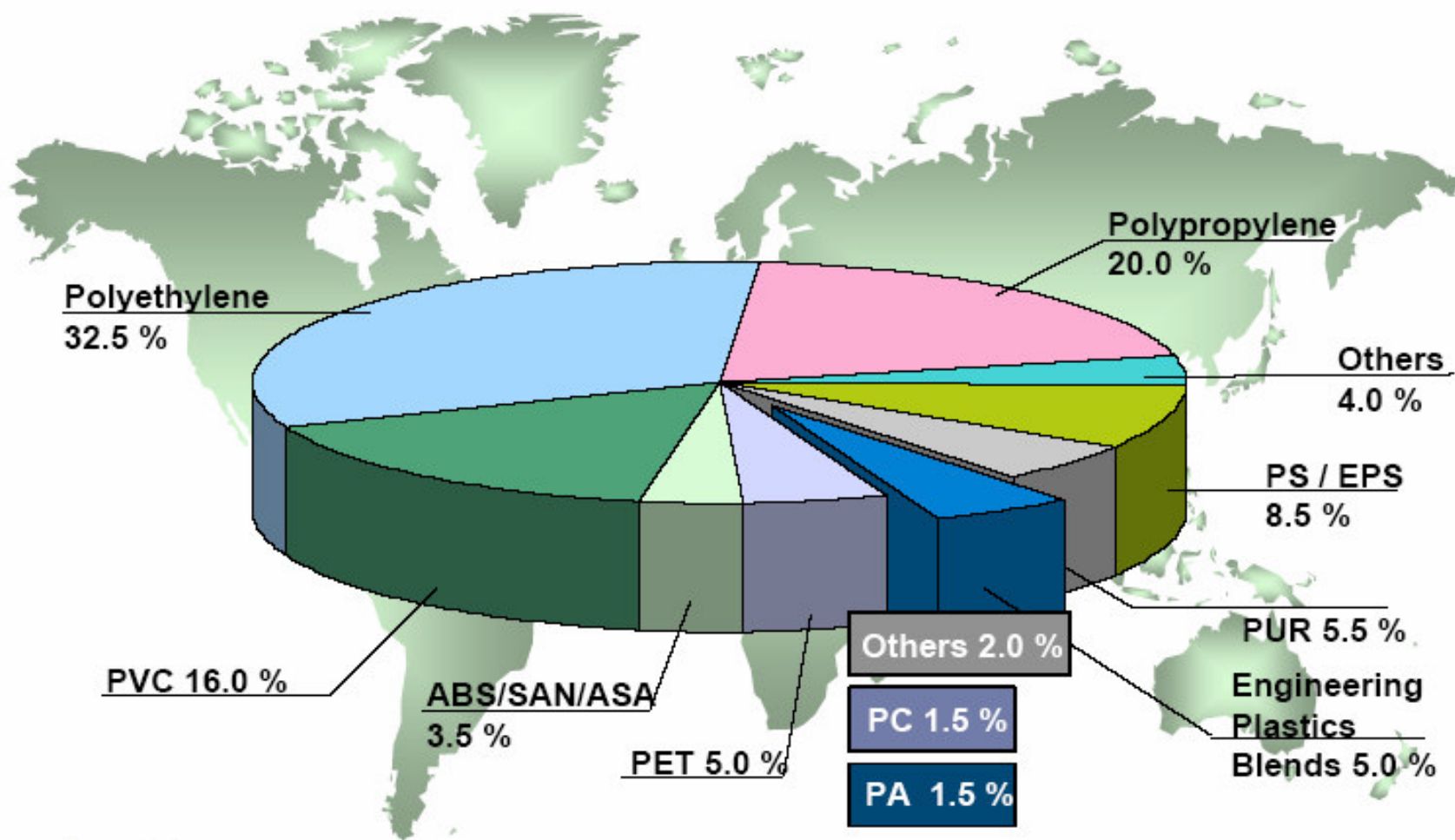
2000 - Novos mecanismos de polimerização radical viva abriram um novo leque de aplicações.

Produção Anual e consumo de materials poliméricos e plásticos

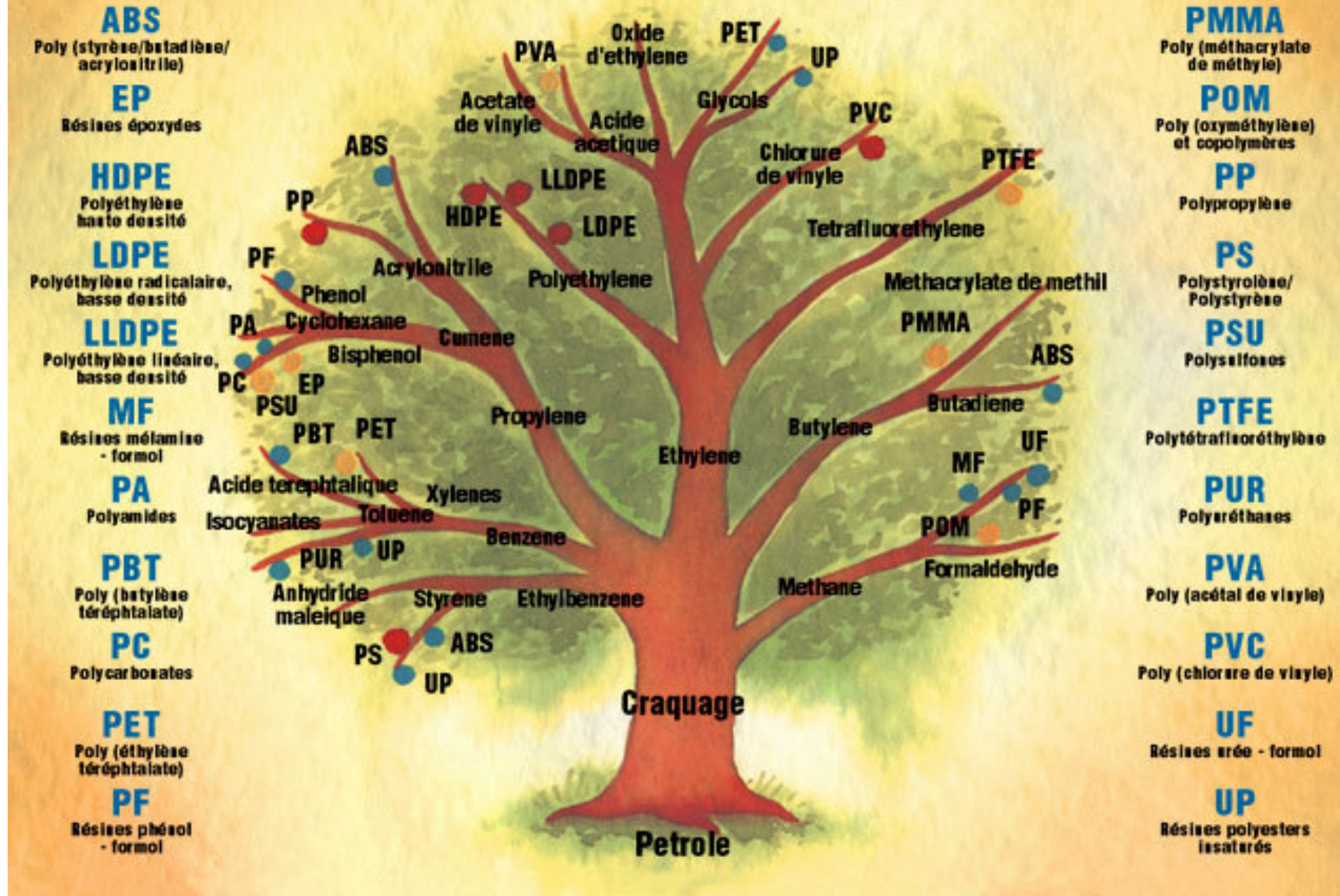


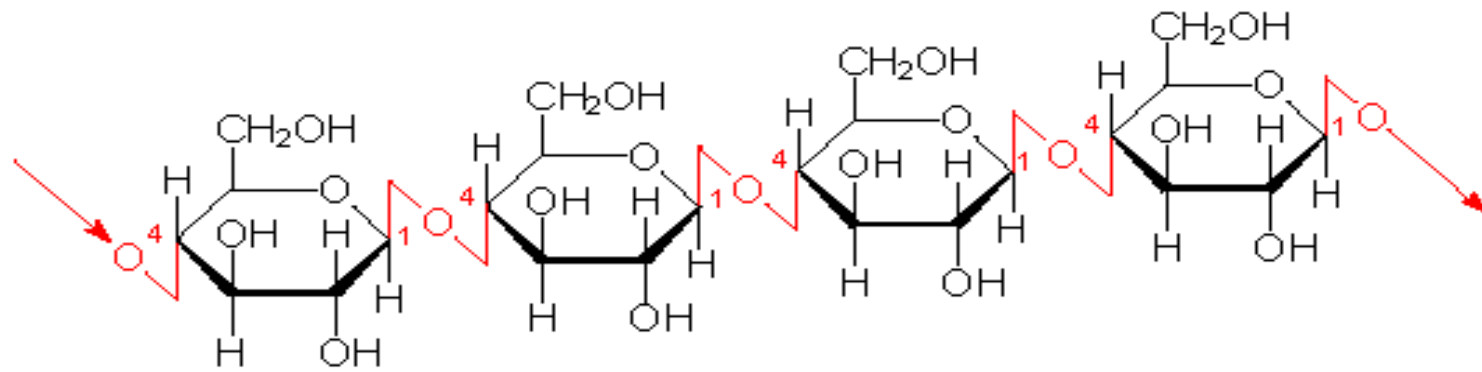
World Plastics Production

broken down by types of plastic 2003 (tonnage in percent)

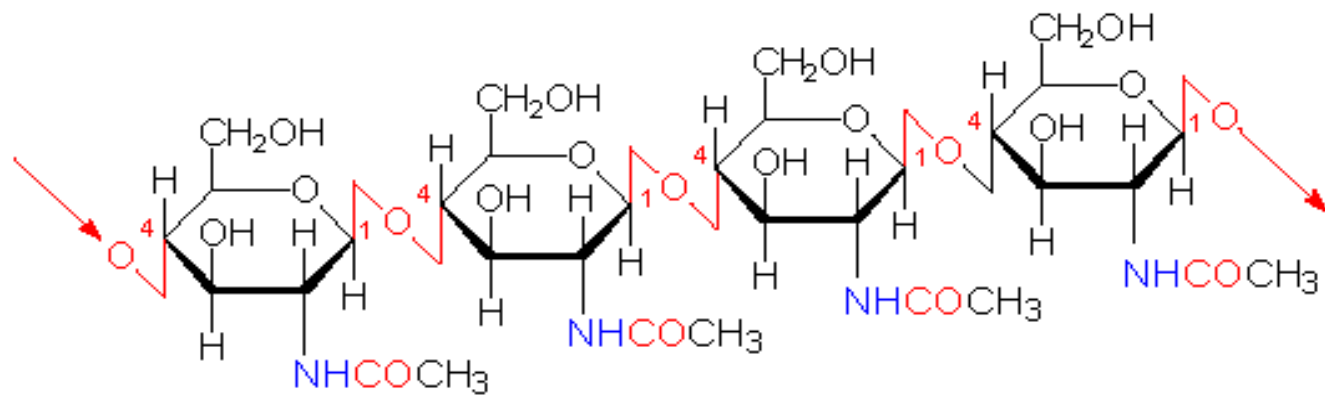


L'arbre du plastique

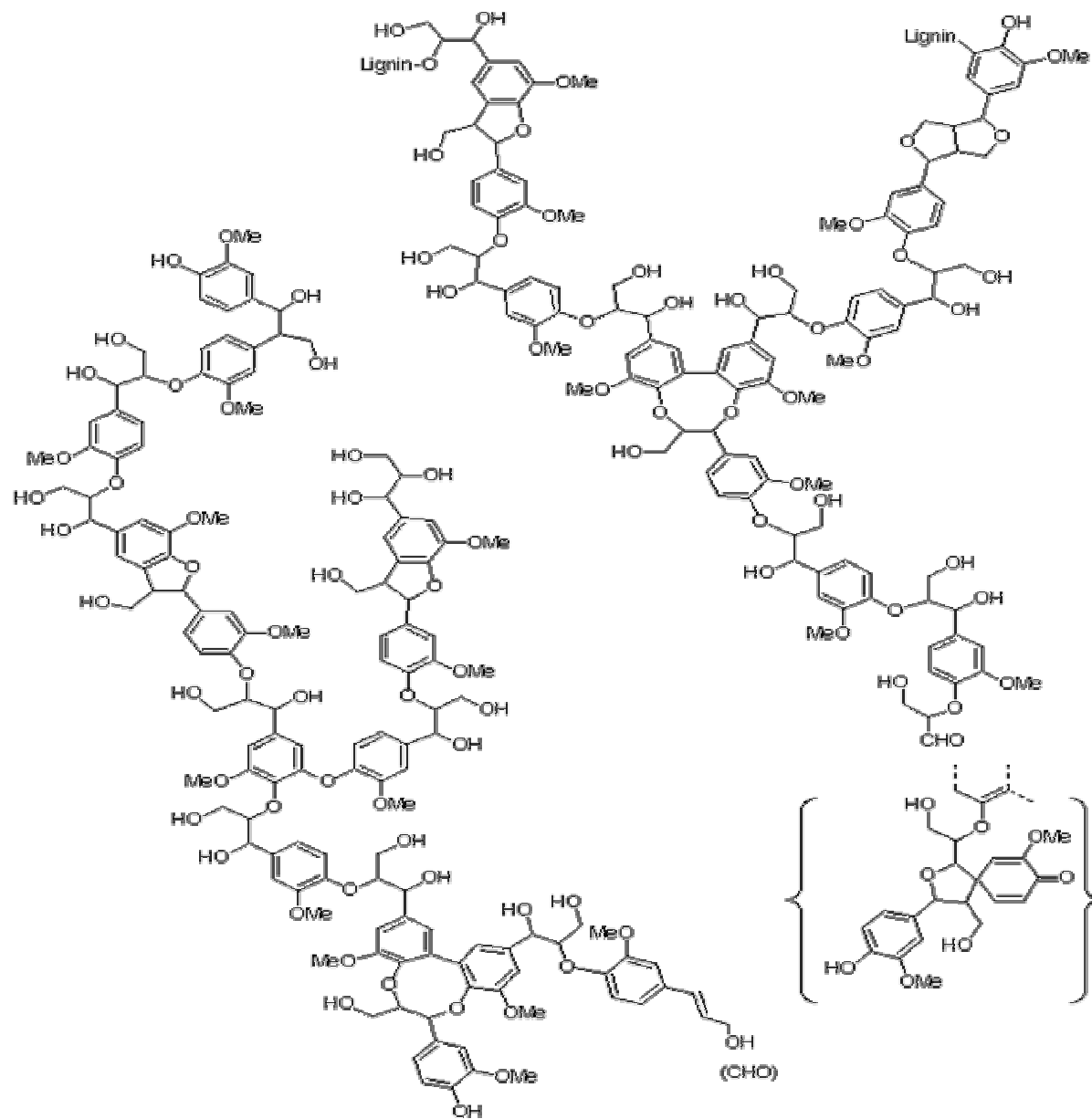




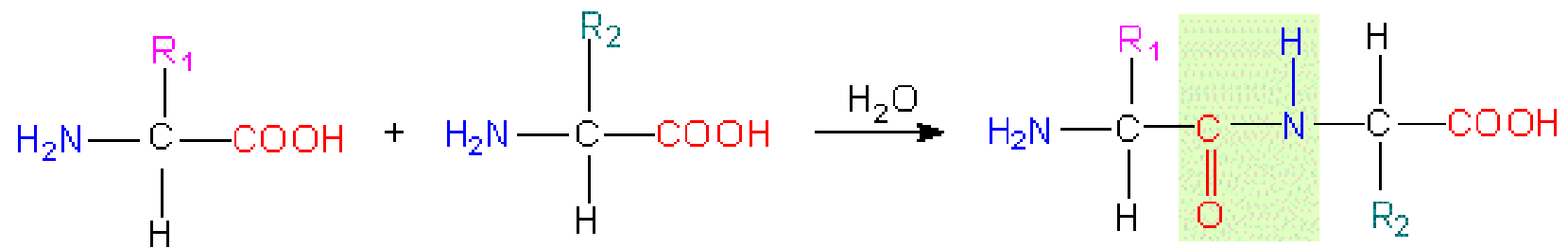
cellulose



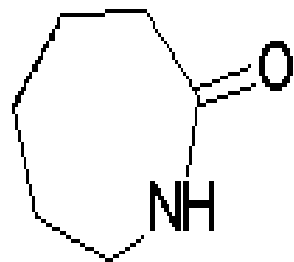
chitin



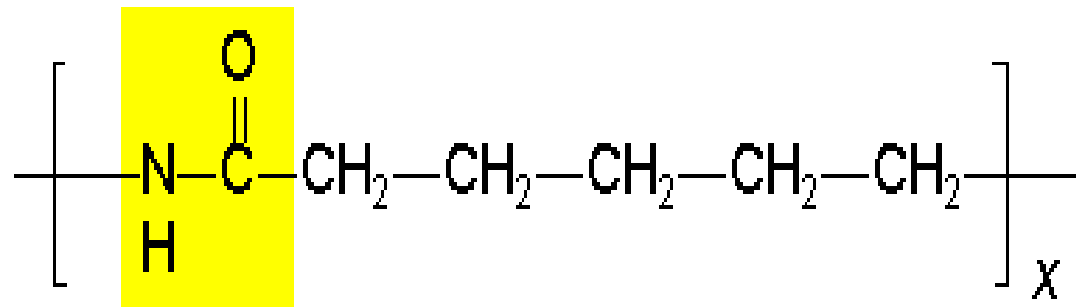
Lenhina



peptide bond

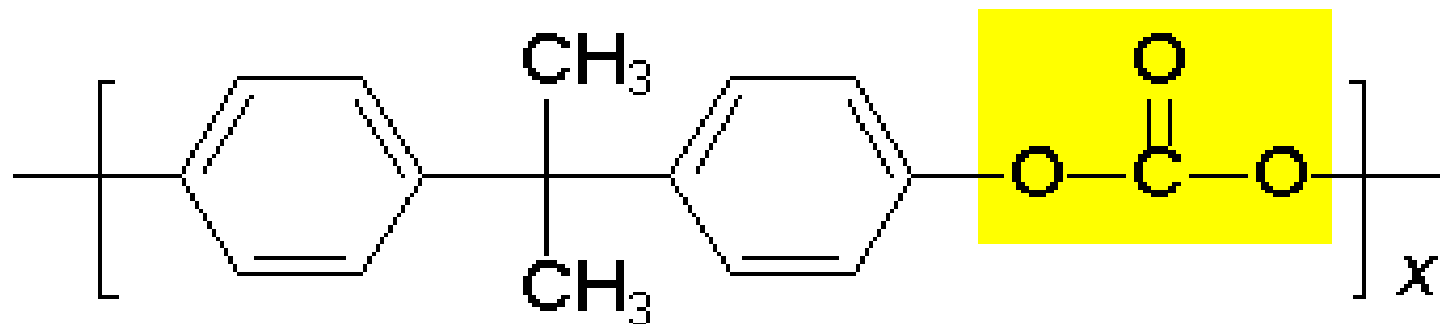
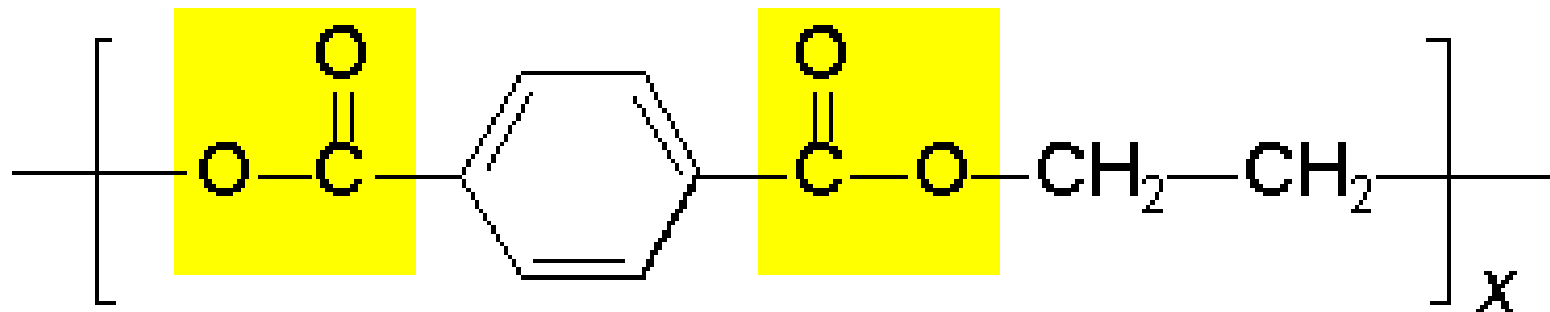


Caprolactam



Polycaprolactam (polyamide)

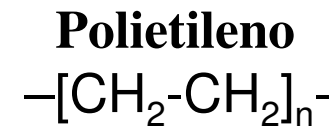
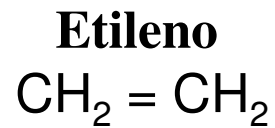
Polyester



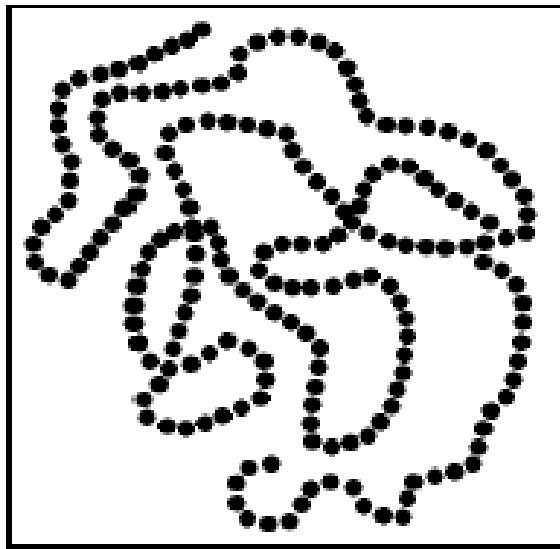
Poly(oxycarbonyloxy-1,4-phenylene-
isopropylidene-1,4-phenylene)

Polycarbonate

Massas Moleculares Médias e sua distribuição



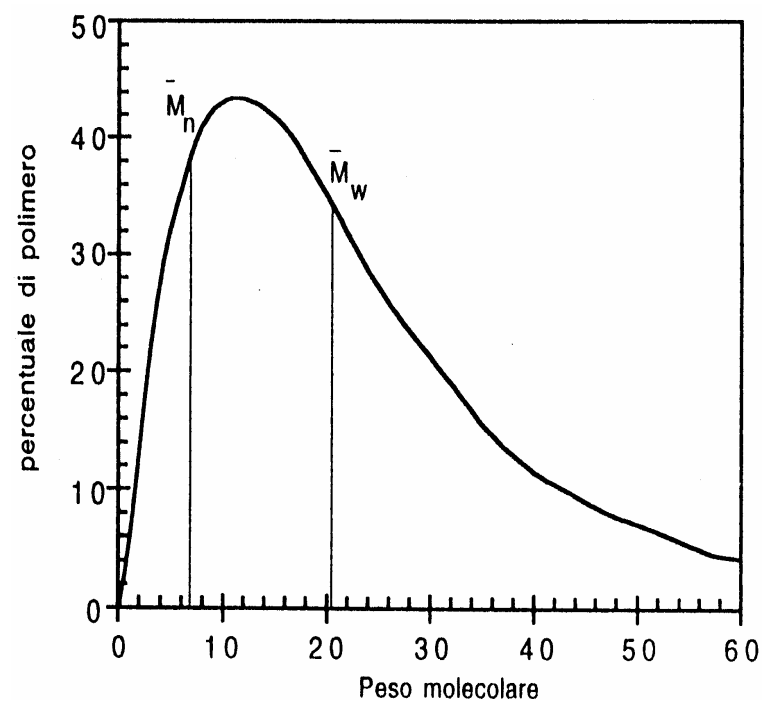
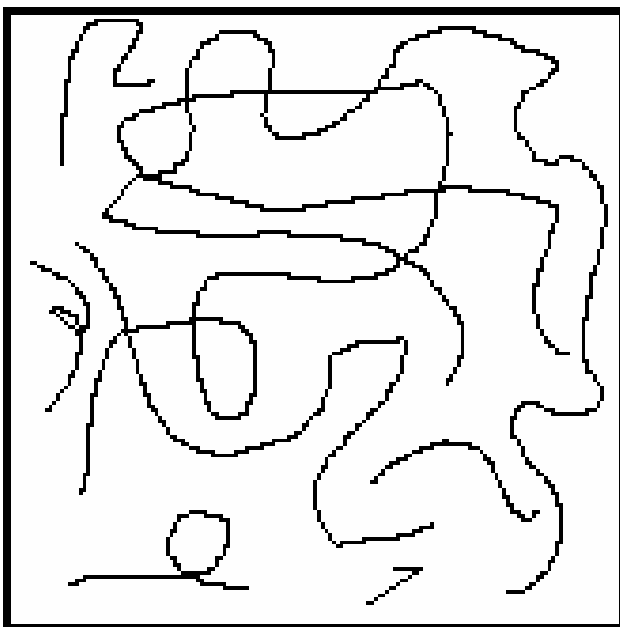
Este troço de cadeia
tem 200 unidades de
repetição (*mers*) i.e.
 $M_w = 5,600$



Amostra de PE Comercial
 $M_w = 1,000\,000$

Os polímeros sintéticos geralmente consistem numa mistura de várias cadeias com tamanhos diferentes $\Rightarrow$ **Massas moleculares médias.**

Distribuição de tamanhos de cadeia



Massas moleculares médias

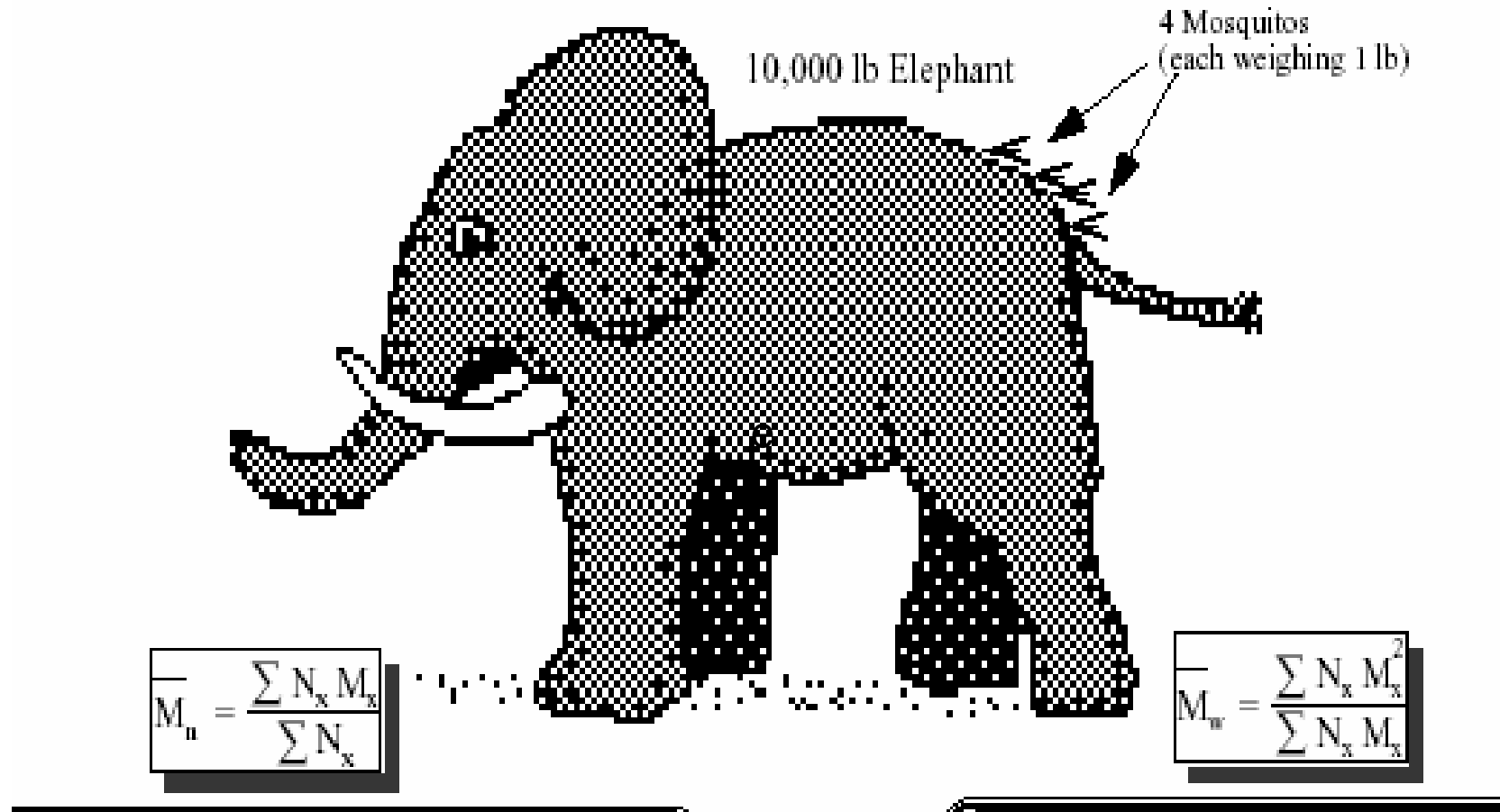
Massa molecular média aritmética = M_n

$$M_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad \text{ou} \quad M_n = \frac{\sum W_i}{\sum \left(\frac{W_i}{M_i} \right)}$$

Massa molecular média ponderal = M_w

$$M_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

Exemplo: Conjunto: 1 Elefante (10,000 lb) + 4 mosquitos (1 lb cada)



$$M_n = \frac{(4 \times 1) + (1 \times 10,000)}{5} = 2,000 \quad M_w = \frac{(4 \times 1) + (10,000 \times 10,000)}{(4 + 10,000)} = 10,000$$

Exemplo real:

Considere uma amostra de polímero que contém:

1g de cadeias com massa molecular 10^6

2g de cadeias com massa molecular 10^5

3g de cadeias com massa molecular 10^4

$$M_n = \frac{(1 + 2 + 3)}{\left(\frac{1}{10^6}\right) + \left(\frac{2}{10^5}\right) + \left(\frac{3}{10^4}\right)} = 1,86 \times 10^4$$

$$M_w = \frac{(1 \times 10^6) + (2 \times 10^5) + (3 \times 10^4)}{(1 + 2 + 3)} = 4,10 \times 10^5$$

Massa molecular média aritmética, M_n

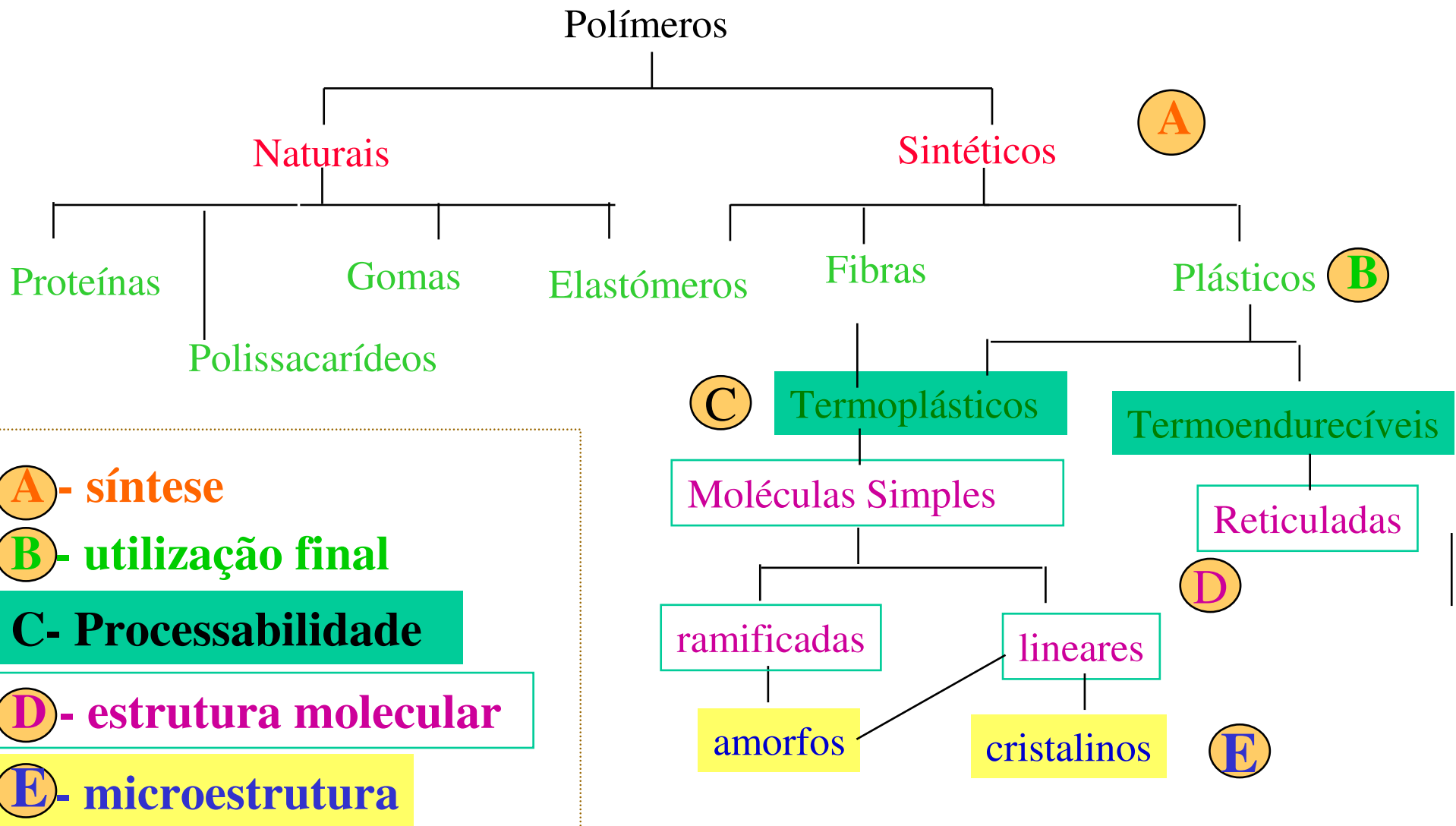
Grau médio de polimerização, $\bar{x}_n$
nº de unidades de repetição na cadeia
polimérica

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$$

Massa molecular média, M_n

$$M_n = \bar{x}_n \times M_0$$

M_0 - massa molecular da unidade de repetição



Processabilidade

Termoplásticos - Tornam-se moles e fluídos por aquecimento, podendo assim ser transformados em qualquer forma que depois é estabilizada por arrefecimento.

Termoplásticos – PS, PP, PE, PET, PC

Arrefecimento para solidificar e aquecimento para fundir;

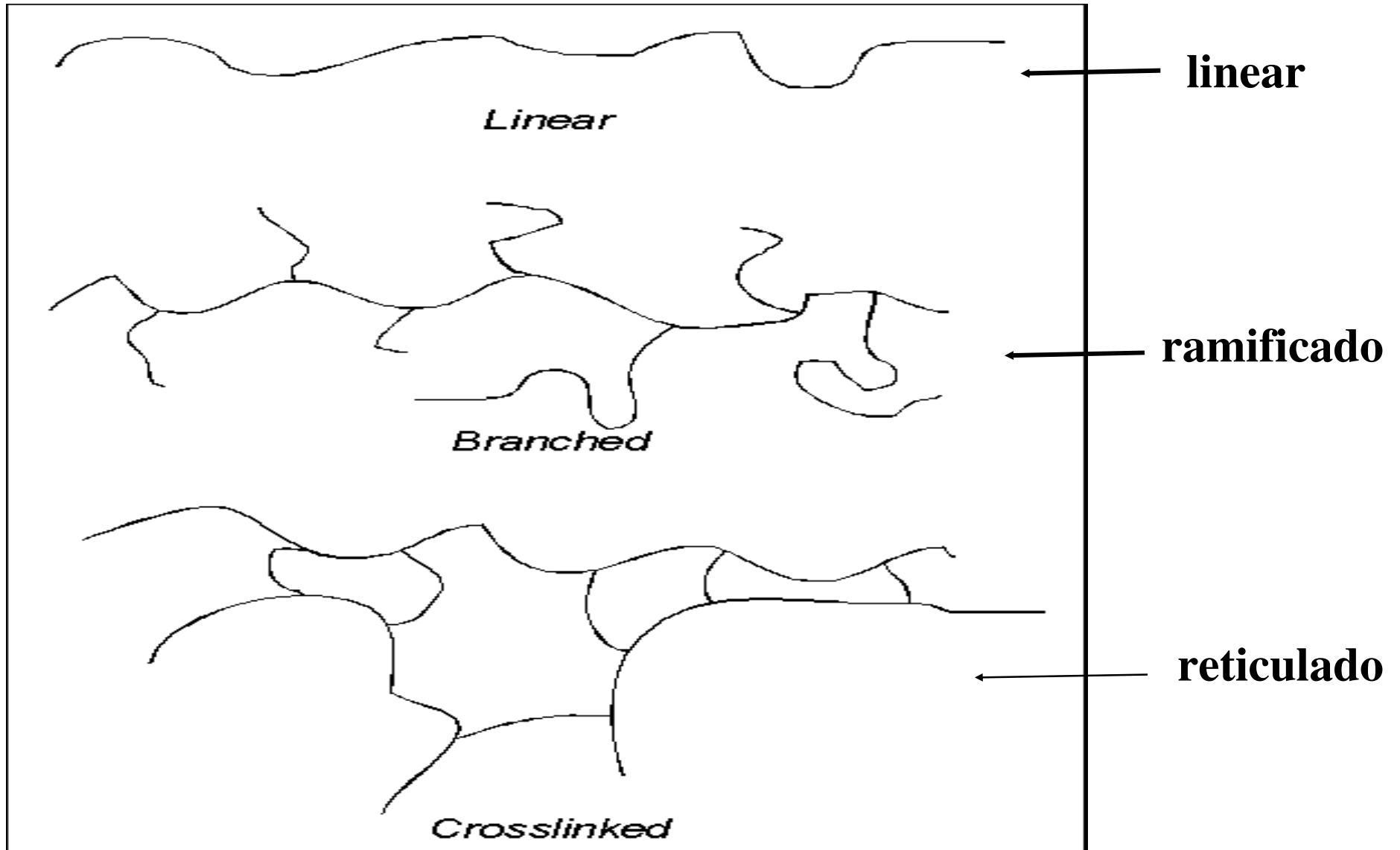
$$T_{\text{processamento}} > T_{\text{fusão}} > T_g$$

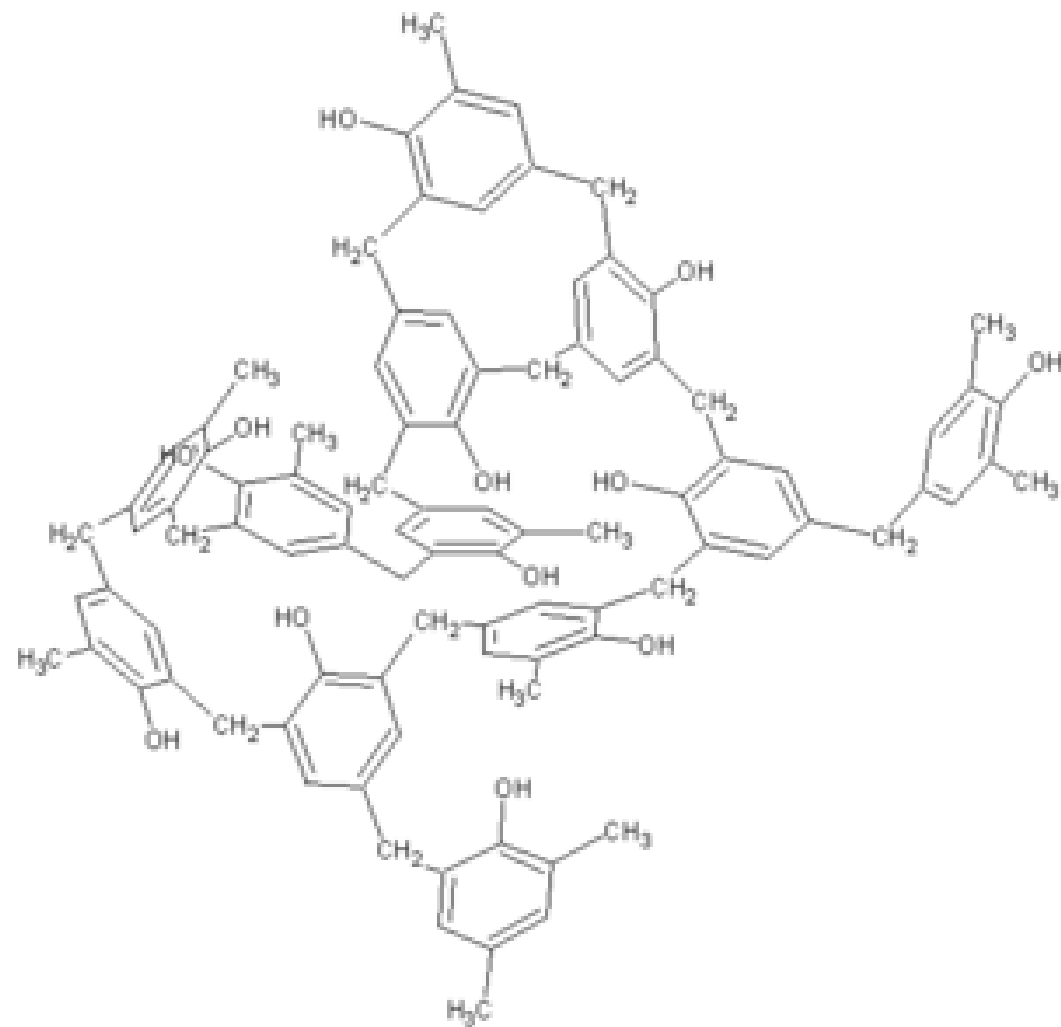
Termoendurecíveis ou termofixos – as suas cadeias encontram-se ligadas covalentemente entre si através de pontos de reticulação. Estes são formados durante a polimerização ou durante o processamento.

Termoendurecíveis ou Termosets – resinas epóxicas e fenólicas
Reacções químicas que levam à solidificação – Não fundem

$$T_{\text{processamento}} \cong T_g$$

Estrutura molecular





Estrutura da Bakelite

Tipos de co-polímeros

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Alternating copolymer

**Co-polímero
alternado**

-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-

Block copolymer

**Co-polímero
de bloco**

-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-B-A-

Random copolymer

**Co-polímero
ao acaso ou
aleatórios**

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

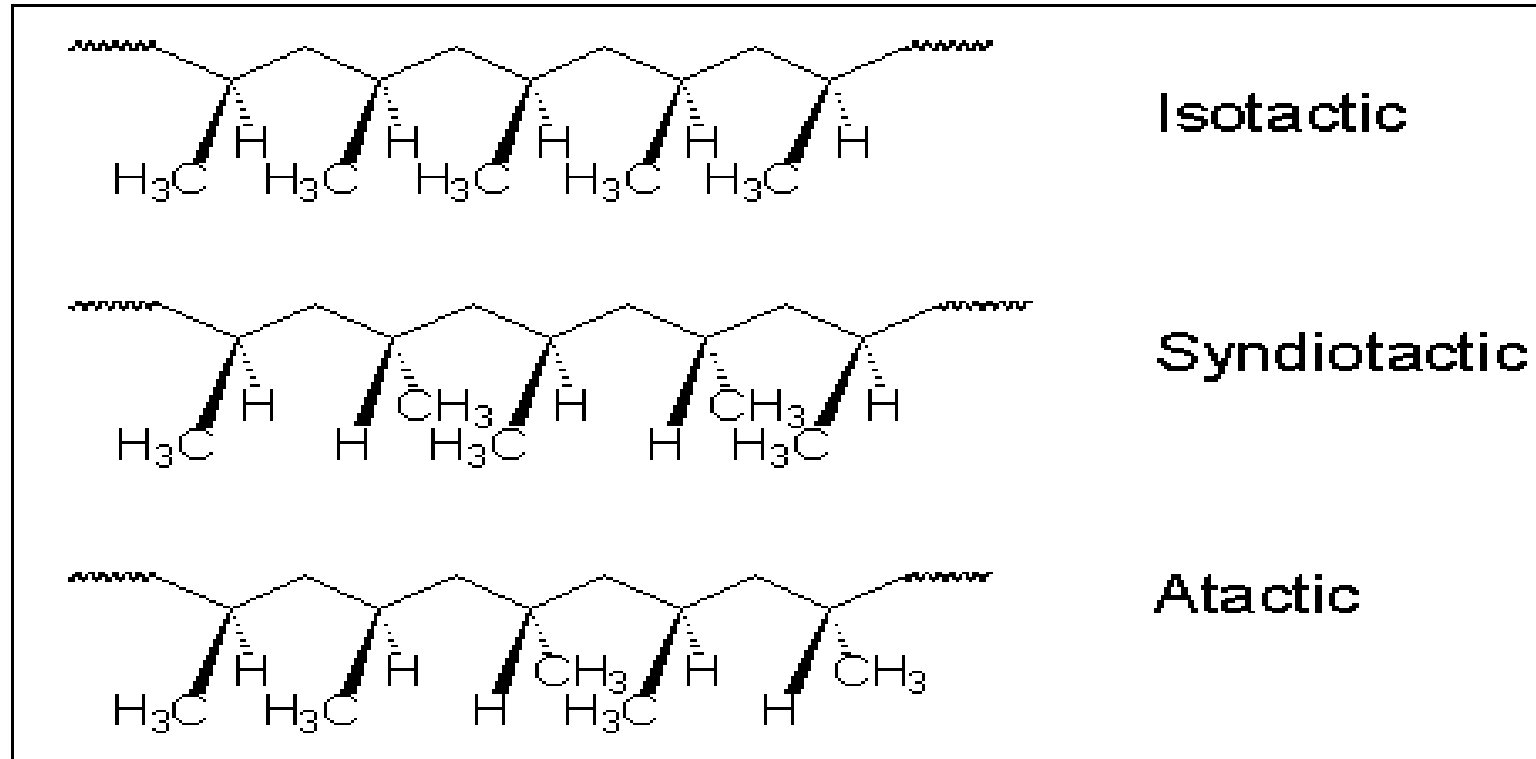
-B-B-B-B-B-B-B-B-

-B-B-B-B-B-B-B-B-

Graft copolymer

**Co-polímero
de enxerto**

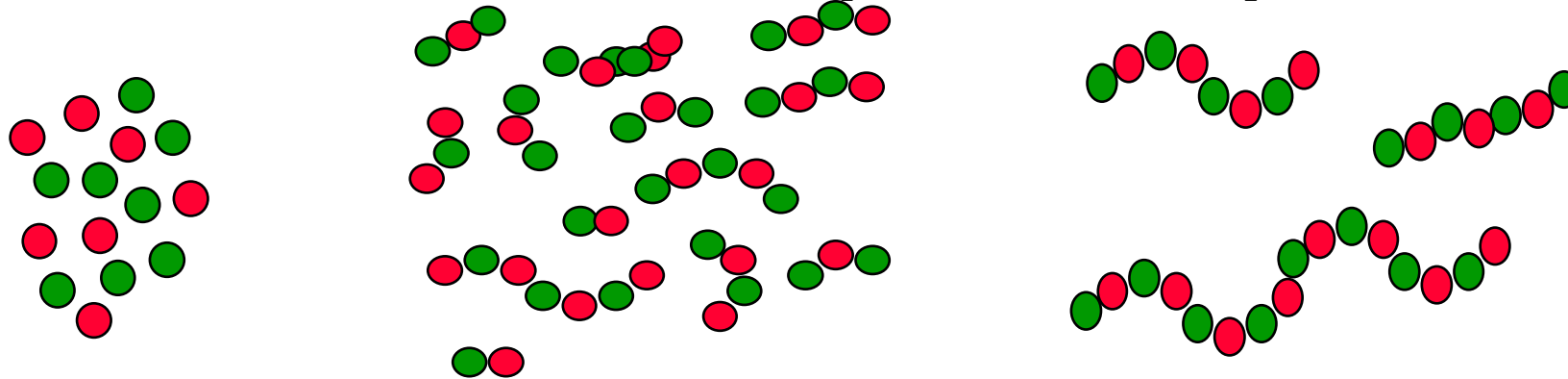
Polímeros estereoregulares



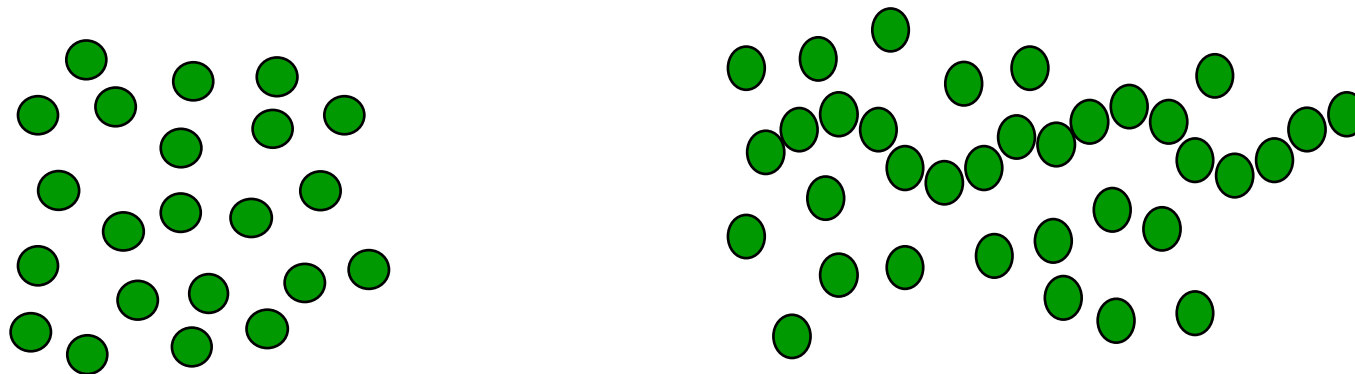
Reacções de polimerização

Tipos de Polimerização

Polimerização por etapas - o monómero é consumido logo nos momentos iniciais, formando-se dímeros, trímeros etc. até que se obtêm cadeias poliméricas.

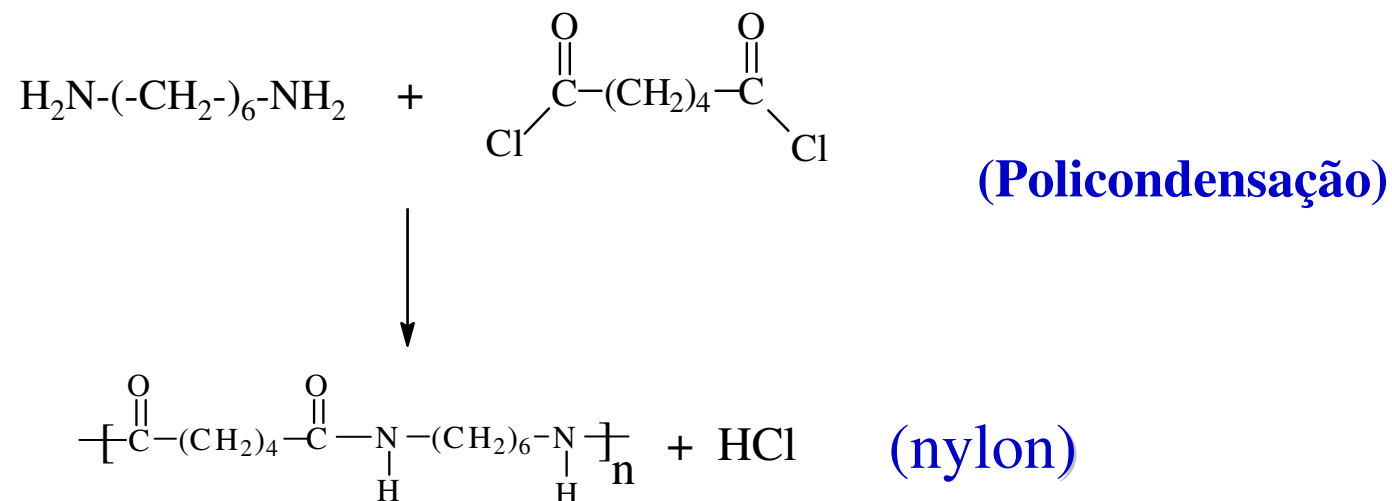


Polimerização em cadeia - há formação de longas cadeias logo nos instantes iniciais. Ao longo do tempo o número de cadeias vai aumentando, porém o monómero nunca chega a ser completamente consumido.

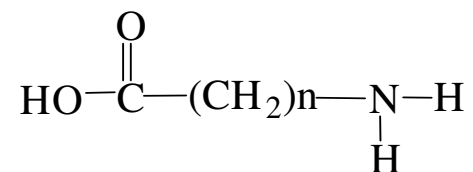


Polimerização por etapas

Utilizando dois monómeros homofuncionais

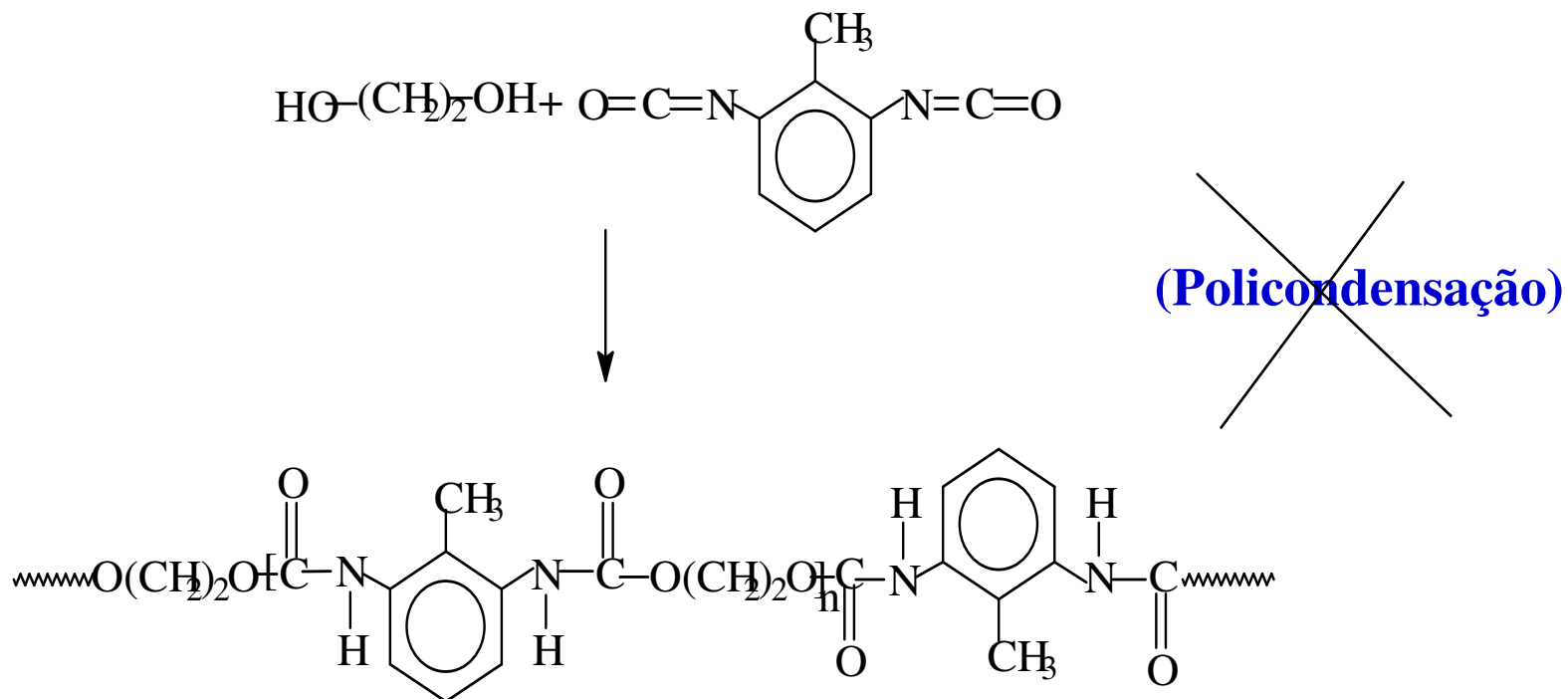


Utilizando um monómero heterofuncional

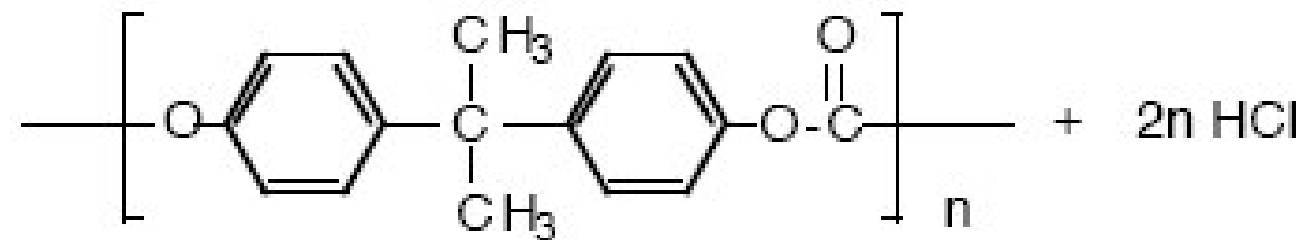
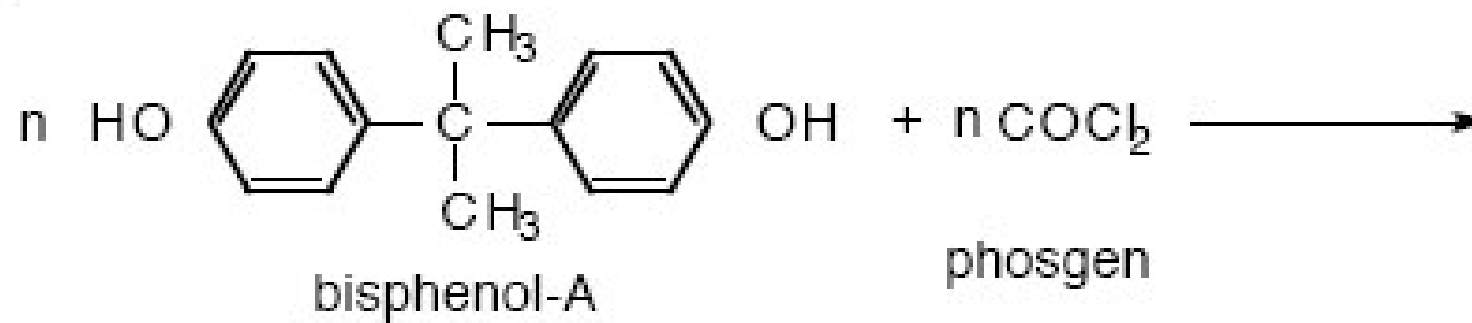


ex. Amino-ácidos $\longrightarrow$ Proteínas

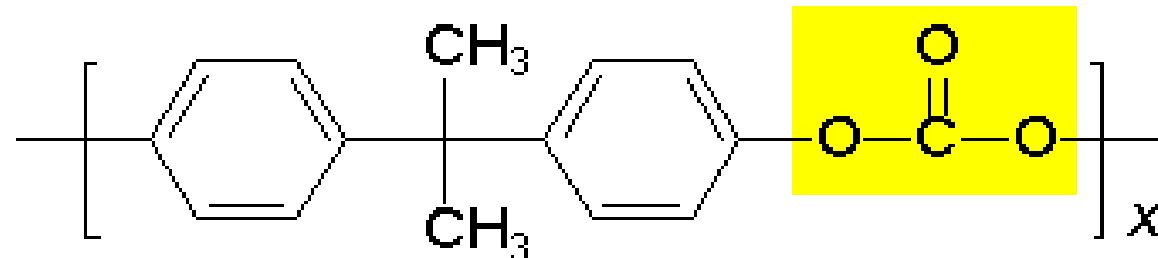
Polimerização por etapas



Preparação de um poliuretano



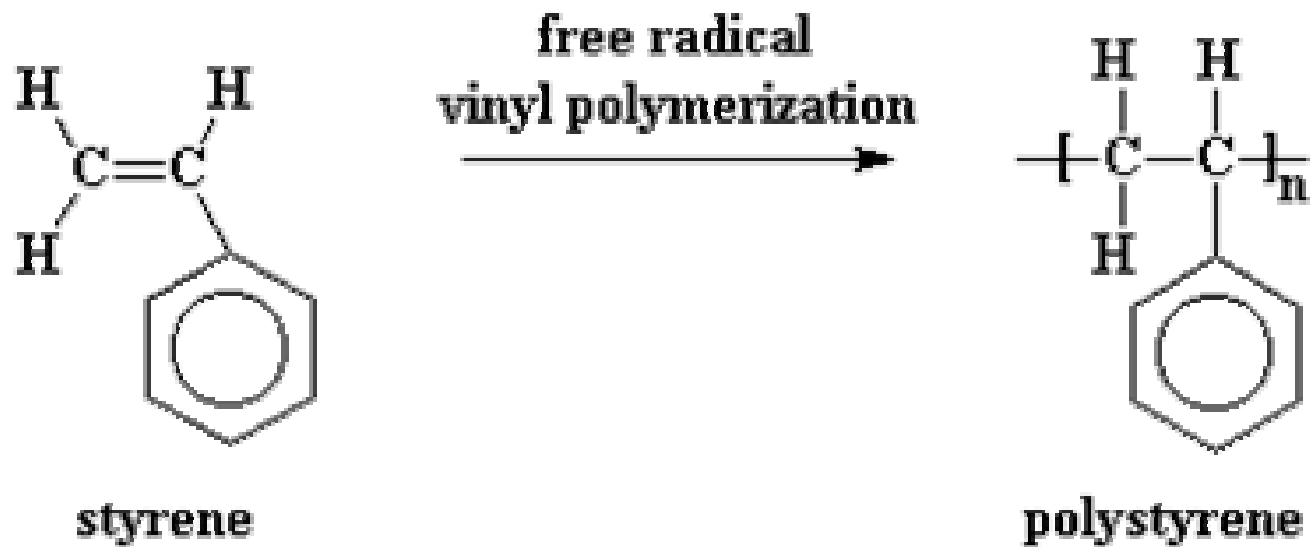
polycarbonate



**Poly(oxycarbonyloxy-1,4-phenylene-
isopropylidene-1,4-phenylene)**

Polycarbonate

Polimerização por adição (radicalar)

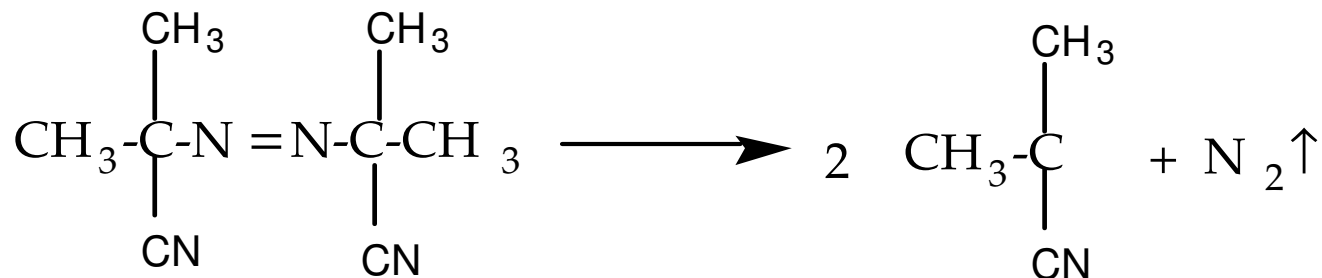


Preparação de Poliestireno

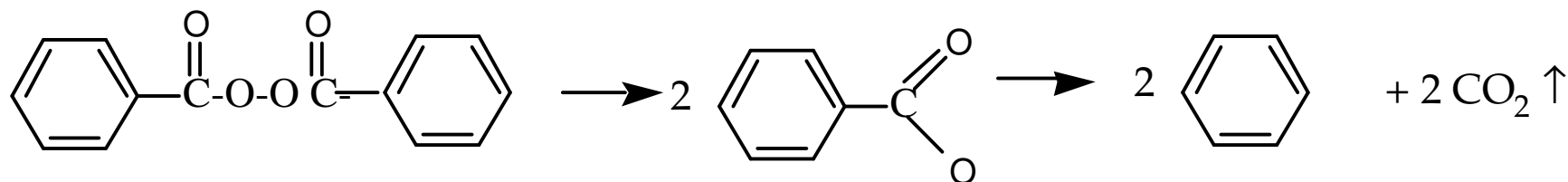
A polimerização em cadeia é caracterizada por 3 passos:



Tipos de Iniciação: decomposição térmica (peróxidos orgânicos ou compostos azo)



azobisisobutironitrilo (AIBN)



peróxido de benzoílo

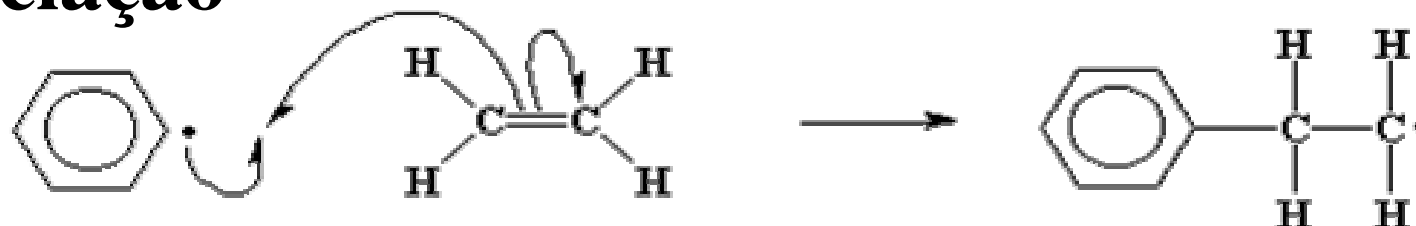
reações redox e radiação

⇒ tempo de meia vida ($t_{1/2}$) - geralmente usam-se iniciadores $t_{1/2}$ entre 1 e 100 horas.

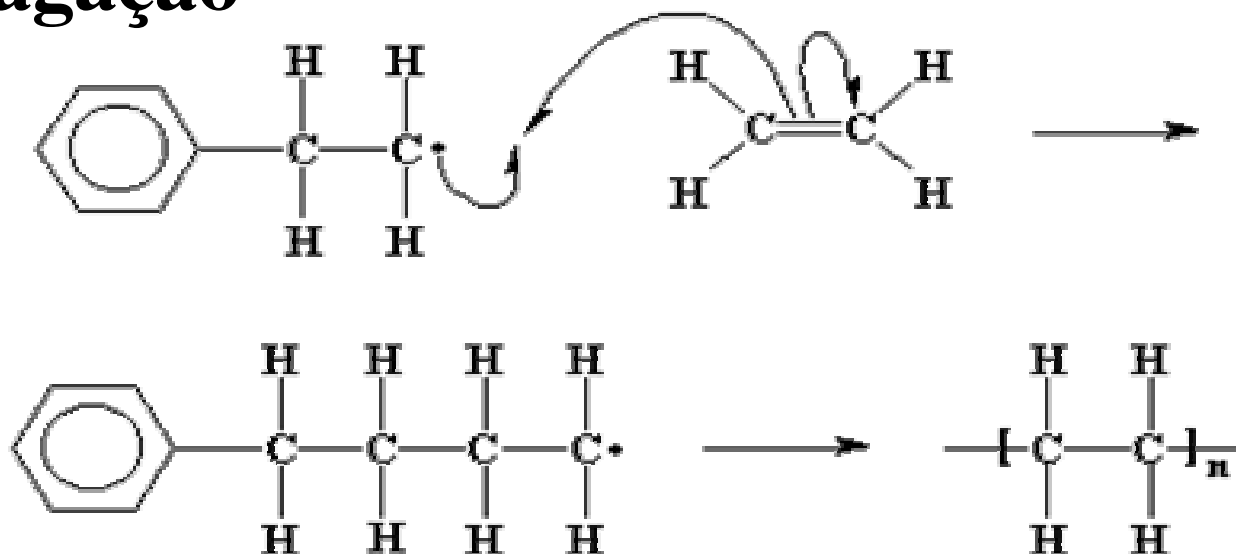
⇒ atmosfera inerte

Polimerização radicalar

Iniciação

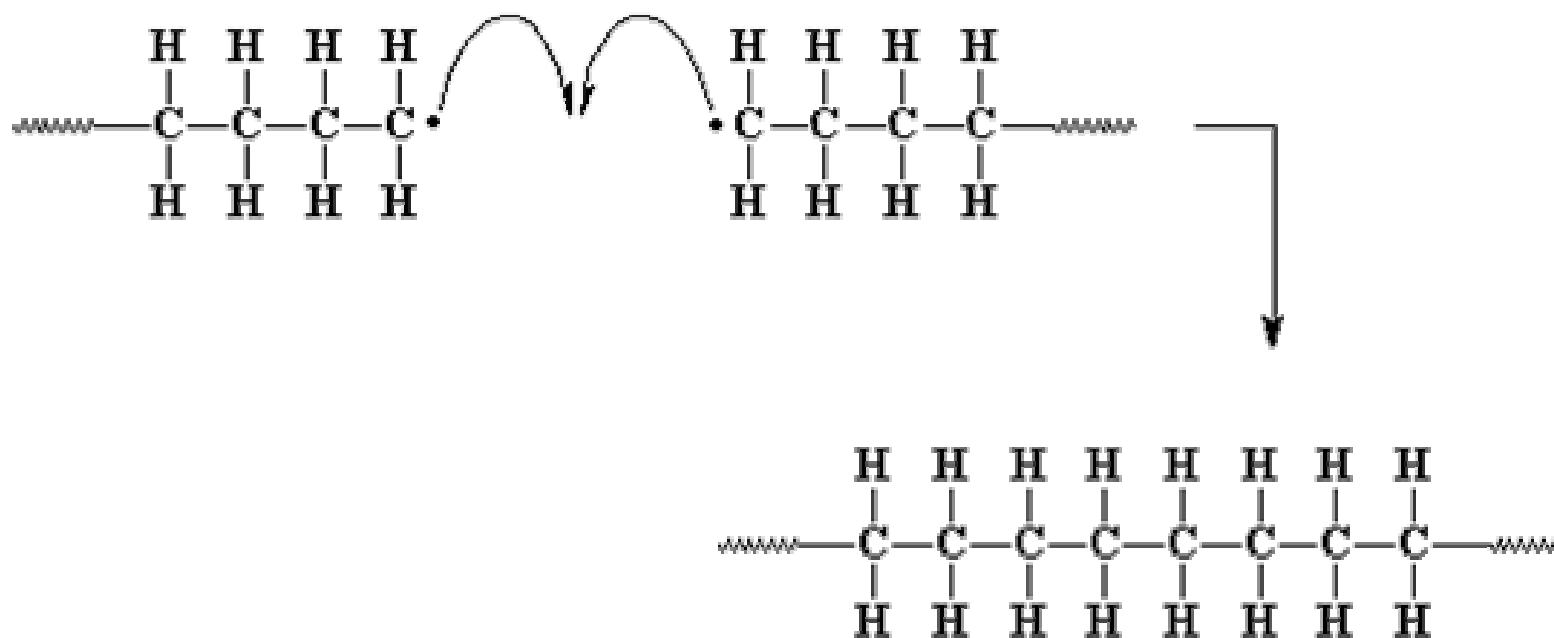


Propagação

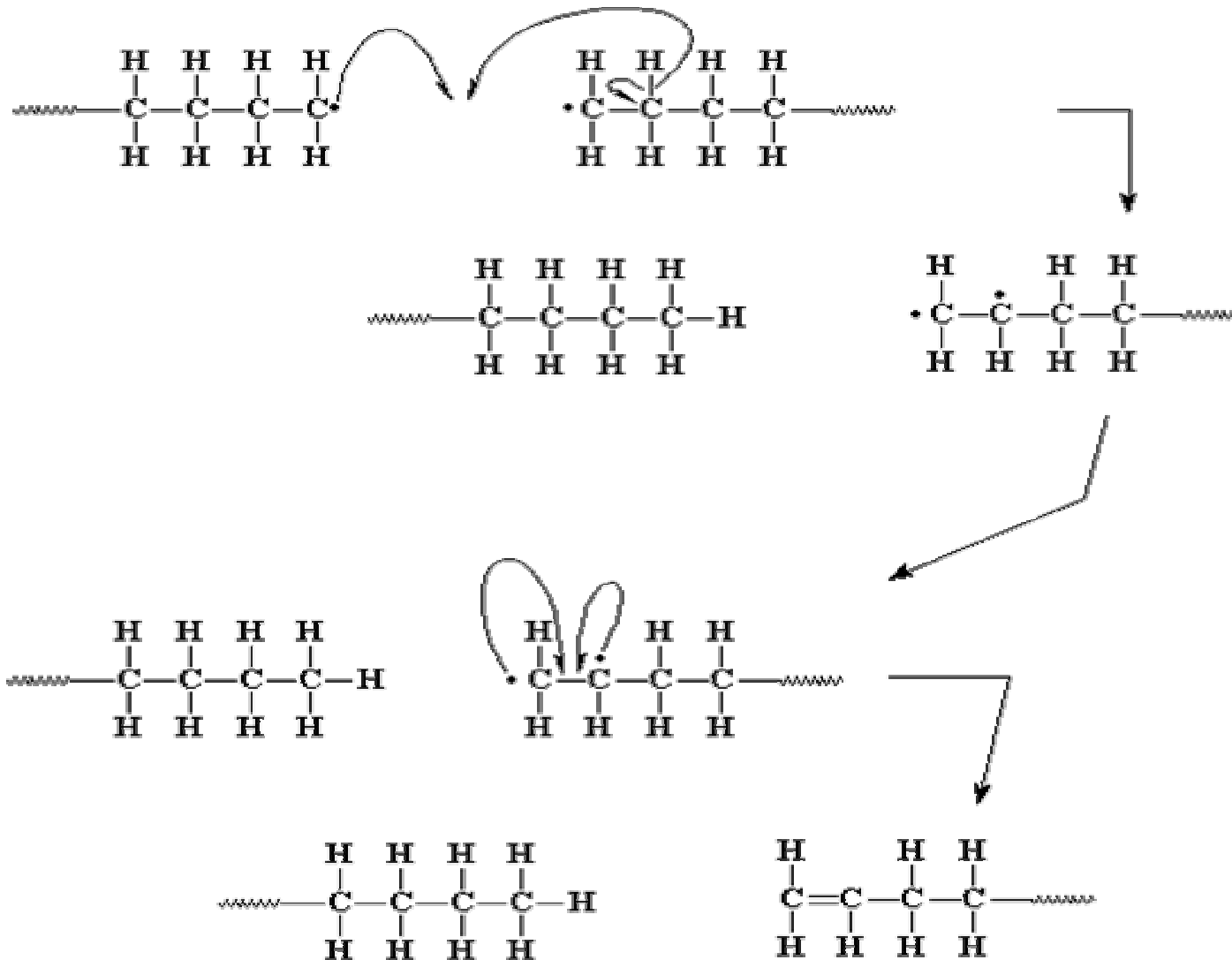


Terminação

Terminação por combinação



Terminação por dismutação



Polimerização por Etapas *versus* Polimerização em Cadeia

Em Cadeia

- crescimento da cadeia só se dá no centro activo
- o monómero é consumido uniformemente durante a reacção e nunca se consome totalmente.
- o Mw varia pouco durante a reacção (formam-se cadeias de elevado Mw rapidamente)
- tempos de reacção longos não afectam o Mw
- o tempo de vida da cadeia ($\sim 1s$) é $\ll$ tempo de polimerização

Por Etapas

- qualquer espécie molecular pode reagir
- o monómero é consumido rapidamente no início da reacção
- Mw varia linearmente com o tempo
- necessidade de tempos de reacção longos para se obter Mw elevados.
- o tempo de vida da cadeia = tempo de polimerização

IMPACTO AMBIENTAL

Gestão de Polímeros no Meio Ambiente

Longevidade das aplicações

Reutilização

Reciclagem

Degradação (Biodegradação)

Código de reciclagem para os plásticos de embalagem mais comuns



PETE



HDPE



V



LDPE



PP

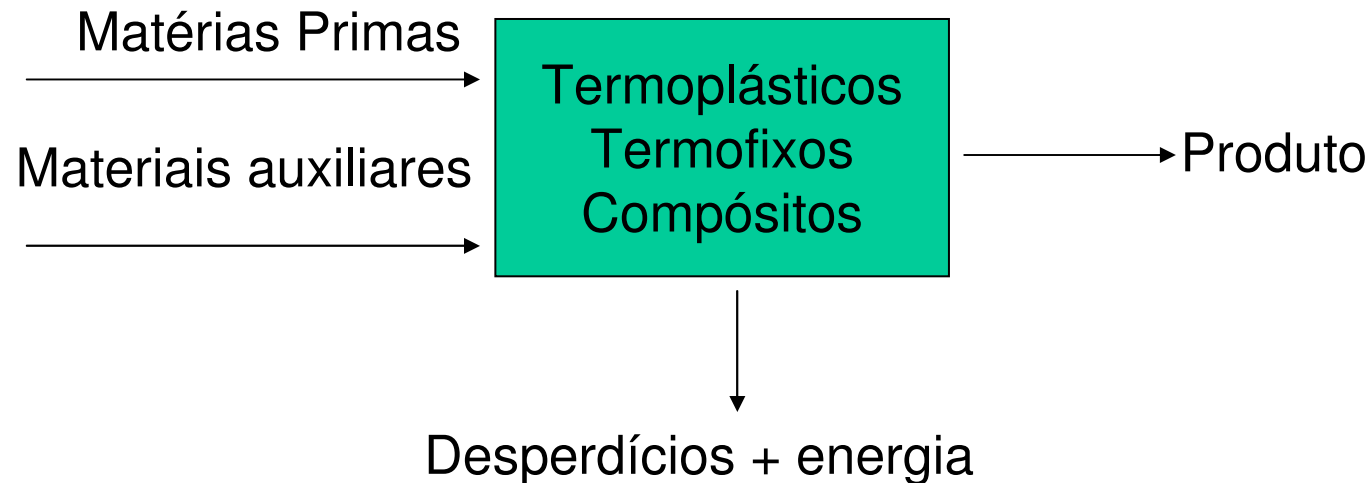


PS



Other

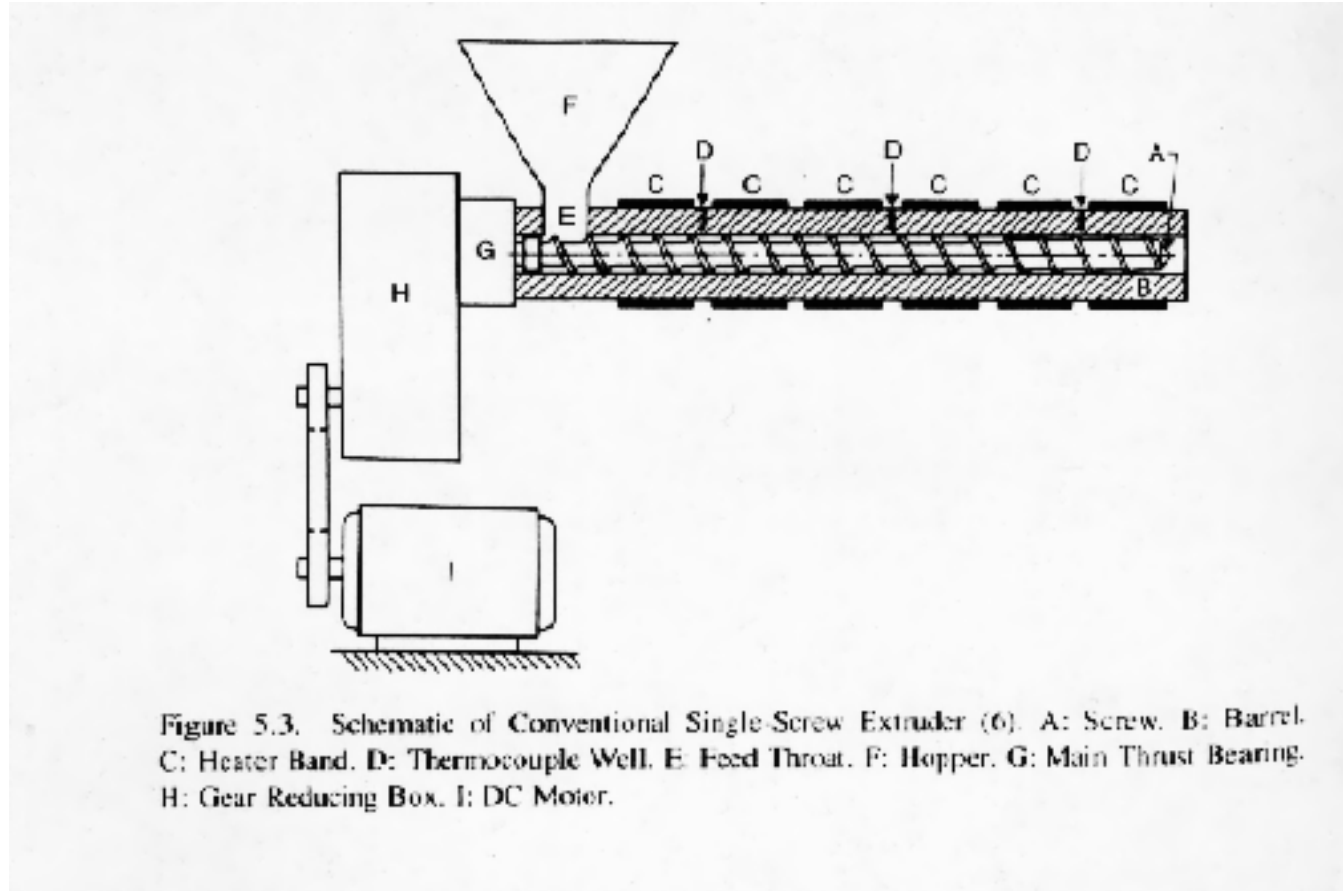
Processamento de Polímeros



☞ Necessidade de:

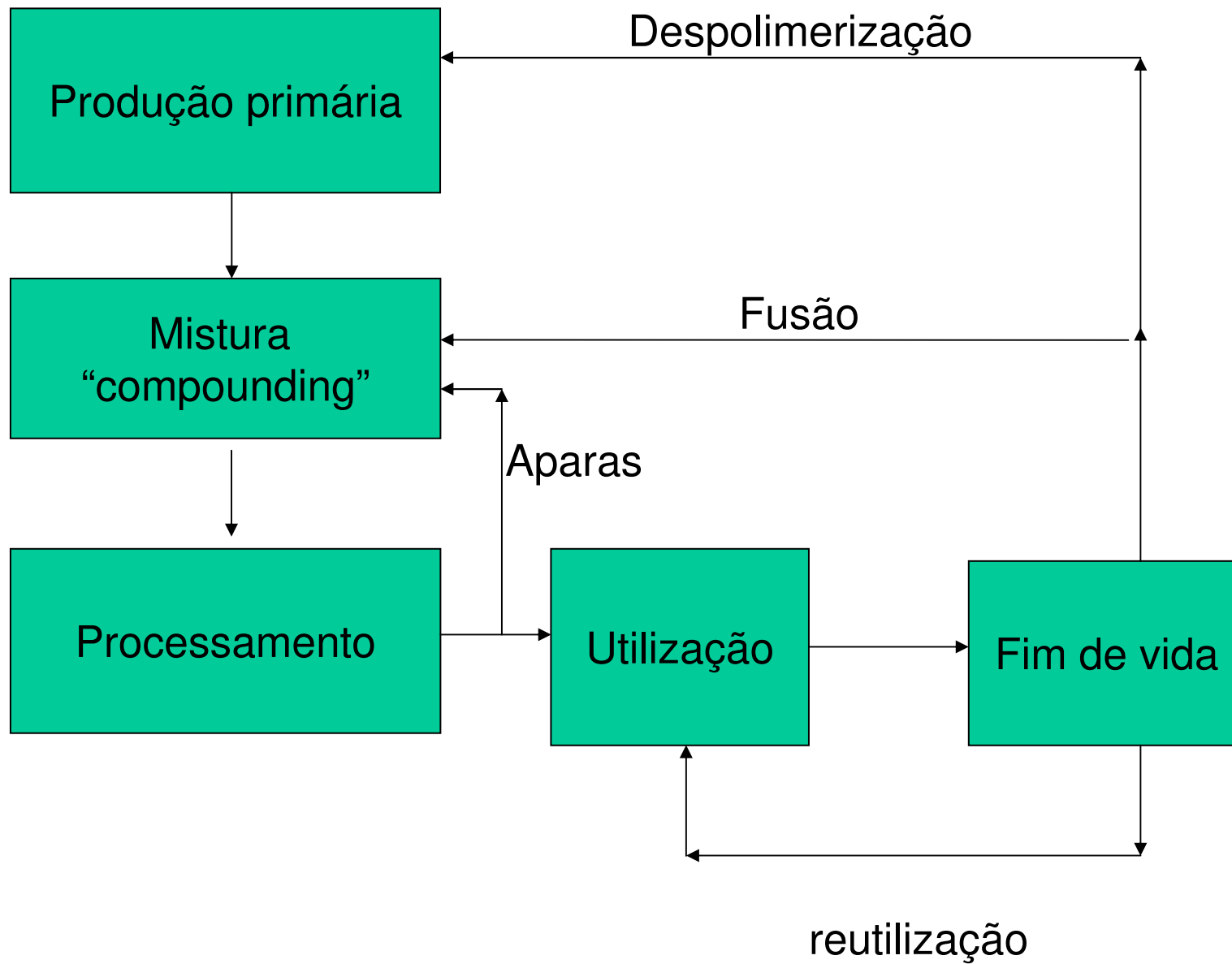
Eliminar / reduzir os desperdícios, os poluentes e melhorar a eficiência

Processamento de polímeros



Esquema clássico de uma extrusora

<http://pslc.ws/mactest/level6.htm>



<http://pslc.ws/portug/index.htm>

[Primeiro Piso: Os Polímeros Estão em Toda Parte](#)

Neste piso você pode passear em nossas diversas lojas para descobrir onde os Polímeros são encontrados no mundo real.

[Segundo Piso: Polímeros na Intimidade](#)

Se você deseja se aventurar um pouco mais, pode ir direto ao Segundo Piso. Lá você pode ir directamente à fonte e saber todos os detalhes sobre tudo o que você puder imaginar sobre polímeros.

[Terceiro Piso: Como Eles Funcionam](#)

Agora, para os aventureiros reais, nós temos o Terceiro Piso, onde você encontrará todos os detalhes e segredos dos polímeros, os "comos" e os "porquês". Clique no tópico que parece interessante para você e, a partir daí, sinta-se livre para passear a vontade.

[Quarto Piso: Fazendo Polímeros](#)

Para que haja polímeros, alguém tem de fazer polímeros, e este piso mostrará a você como isto é feito. Aqui você aprenderá como tornar qualquer coisa polimérica.

[Quinto Piso: Fazendo os Polímeros Falar](#)

Como nós estudamos polímeros? Como nós fazemos com que eles revelem seus segredos? Este piso contará a você tudo sobre como nós estudamos um polímero assim que ele se encontre feito.



Grata pela vossa atenção.