

Polímeros

Introdução

Características gerais dos **polímeros**:

- **Baixa rigidez**
- **Densidade muito baixa**
- Muito boa **resistência à corrosão**
- Feitos à base de **hidrocarbonetos**

Os polímeros dividem-se em 3 grandes grupos:

- **Termoplásticos** (sem ligações cruzadas; recicláveis)
- **Elastómeros** (algumas ligações cruzadas; podem ser recicláveis ou não)
- **Termoendurecíveis** (muitas ligações cruzadas; não recicláveis)

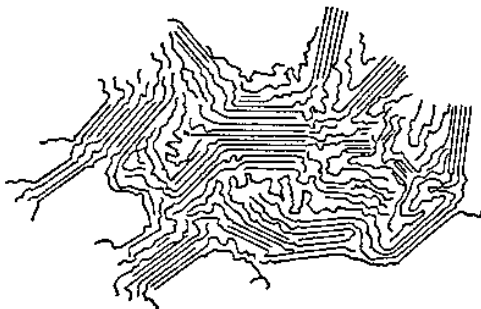
Uma característica de cada polímero é o **grau de polimerização**. Quanto maior este for, maior a **densidade do polímero** (maiores as moléculas que formam a cadeia). A **rigidez** de um polímero e a sua **resistência mecânica** podem ser alteradas, alterando o grau de polimerização. Esta técnica dá origem a dois poliestirenos – o **PE AD**, de alta densidade, e o **PE BD**, de baixa densidade.

$$\text{Grau de polimerização} = \frac{\text{Peso molecular do polímero}}{\text{Peso molecular da unidade de repetição}}$$

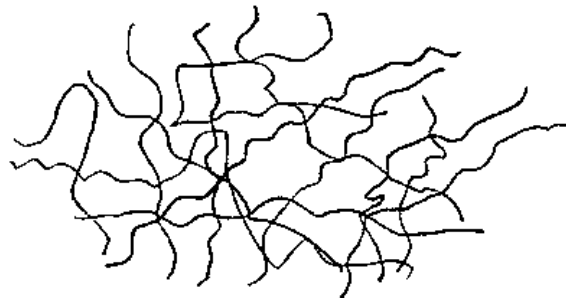
A designação “**polímeros**” advém do facto de estes se tratarem de grandes cadeias, em que a unidade de repetição se designa por **monómero**. A **polimerização** começa com a formação dessas longas cadeias, nas quais as ligações atómicas se fazem por **covalência**.

Polímeros amorfos: têm uma estrutura totalmente amorfa, ou seja, não há ordem na disposição das cadeias moleculares.

Polímeros semi-cristalinos: possuem zonas cristalinas alternando com zonas amorfas.



Polímero de estrutura cristalina



Polímero de estrutura amorfa

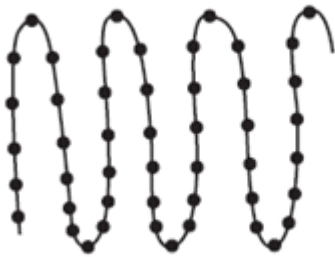
Ilustração 1 - Polímeros de estrutura amorfa vs polímeros de estrutura cristalina.

Tipos

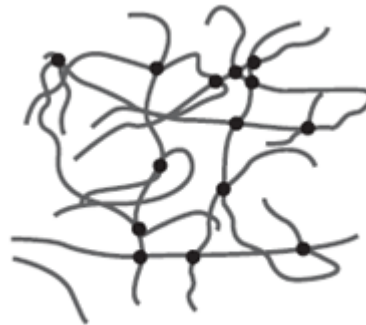
Termoplásticos

Nos **termoplásticos**, nada une as macromoléculas, pelo que estas deslizam umas sobre as outras, **sem qualquer ligação** (na verdade, existem ligações secundárias, mas muito fracas). Por essa razão, são **100% recicláveis**.

Podem ser **criadas ligações cruzadas** entre as moléculas. Se isto ocorrer, o polímero torna-se **termoendurecível**, não sendo reciclável, mas aumentando a sua densidade.



refolded chains in polythene



cross-linking makes rubber less stretchy

Ilustração 2 - (esquerda) Cadeias abertas no polietileno. (direita) Ligações cruzadas aumentam rigidez.

São exemplos de **termoplásticos** os **acrílicos**, os **carbonatos**, os **PE (polietilenos)**, **ABS**, entre outros.



Ilustração 3 - Termoplástico poliuretano

Elastómeros

Características comuns aos **elastómeros**:

- Têm **enorme elasticidade** (ϵ_e muito elevado)
- Não obedecem à lei de Hooke
- A rigidez aumenta com a deformação
- Possuem um **número restrito de ligações cruzadas**
- **Boa resiliência**

- Resistência reduzida

Os **elastómeros** possuem uma **estrutura intermédia** entre a dos termoplásticos e a dos termoendurecíveis, na qual se permite algum cruzamento nas cadeias de moléculas. São estas ligações cruzadas que vão permitir a **grande deformação sem plasticidade**. Tipicamente, os elastómeros são polímeros **amorfos**.

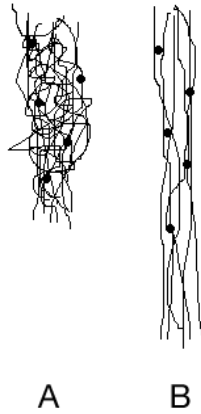


Ilustração 4 - Ligações cruzadas em elastómeros, representadas pelos pontos. (A) Um elastómero em estado natural. (B) O mesmo elastómero, mas sob tensão. Quando a tensão é aliviada, o material regressa à configuração e A.

Os **elastómeros** são o que comumente se designa por “**borrachas**”, nome recebido devido à enorme elasticidade, característica essencial na sua utilização. Note-se que as **borrachas recicláveis (TPE)** são consideradas **elastómeros termoplásticos**, por terem características que as situam entre os dois grupos. Este grupo particular de polímeros não utiliza as ligações cruzadas como forma de permitir as grandes deformações elásticas típicas dos elastómeros.

A **borracha natural** designa-se por **polisopreno**, sendo deste material que são feitos os pneus. O **silicone** é também um elastómero, destacando-se por possuir uma grande gama de rigidez. A adição de **ftalatos** aos **PVC (polivinilos)** torna-os borracha.

Os elastómeros são geralmente obtidos por **vulcanização**, processo descrito mais à frente. Quanto maior o teor de **enxofre** adicionado, mais rígida fica a borracha.



Ilustração 5 - Vários tipos de elastómeros são incorporados neste selim.

Termoendurecíveis

Nos **termoendurecíveis**¹, existe uma **rede abundante de ligações cruzadas**, ou seja de cadeias de átomos que ligam as macromoléculas, formando-se uma rede tridimensional. É esta característica que os torna **não recicláveis**.

Características dos **termoendurecíveis**:

- Os **mais resistentes** entre os polímeros
- Os **mais rígidos** entre os polímeros
- **Frágeis** (sem ductilidade) – daí se dizer que “não merecem o nome de plásticos”
- **Densidades superiores** às dos termoplásticos
- Temperatura de transição vítrea alta

A boa resistência, rigidez e dureza destes polímeros deve-se ao facto de, por acção das **inúmeras ligações cruzadas**, as cadeias não poderem rodar ou deslizar umas sobre as outras.

São exemplos de **termoendurecíveis**, as **resinas epoxy**, as **resinas fenólicas** (termoendurecíveis mais comuns), as **aminas** e os **poliésteres**. Aliás, as resinas são sempre termoendurecíveis.



Ilustração 6 - Resina epoxy SP115, para fabrico de pranchas de surf e kitesurf. É muito transparente, sendo usada em superfícies cujo acabamento não requer pintura. Apresenta brilho excecional, para destacar os logótipos ou desenhos feitos na prancha. Possui um filtro UV incorporado para aumentar a longevidade das pranchas, evitando o seu amarelecimento. Compatível com espumas de poliestireno, de Airex e poliuretano.

Características dos polímeros

Os **polímeros** podem sofrer **fluência à temperatura ambiente**, ou seja, a sua deformação aumentar no tempo para carga constante (ou diminuir a tensão para uma deformação constante – relaxação de tensões). Refira-se que a **fluência** difere da **plasticidade** pelo facto de a deformação depender do tempo. Em geral, a temperatura a partir da qual ocorre fluência é aproximadamente **30% da temperatura de fusão**.

¹ Em inglês, *thermosetting plastic*.

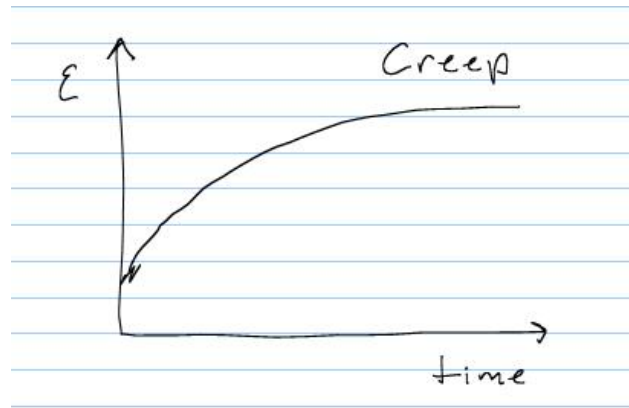


Ilustração 7 - Fluência: deformação aumenta no tempo para uma carga fixa.

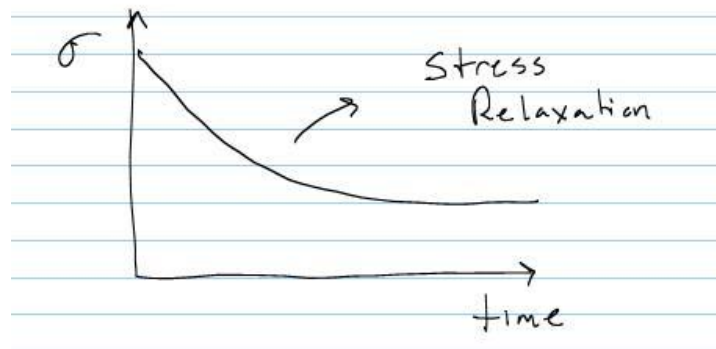


Ilustração 8 - Relaxação de tensões: tensão diminui no tempo para uma dada deformação inicial imposta.

Comportamentos típicos dos **polímeros** nos **ensaios de tração**:

- **Rotura frágil**
- **Rotura dúctil**
 - Estricção seguida de rotura
 - Grande deformação sem estricção (existe um ponto de cedência)
 - Estiramento
 - Rotura dúctil sem estricção

No caso dos **termoplásticos**, a **rigidez** (declive da zona linear) é muito sensível à temperatura do ensaio.

Em geral, os **polímeros** têm **densidades** ligeiramente superiores à da água. As duas exceções são o **PE** e o **PP**, cuja densidade é ligeiramente inferior à da água.

Alguns polímeros (caso do **PP**) possuem **efeito dobradiça**: ocorre em materiais que **ao dobrar aumentam a sua resistência** (por estricção com estiramento) porque as macromoléculas posicionam-se paralelamente (há alinhamento de cadeias).

Temperaturas importantes

Temperatura de transição vítrea (TTR): temperatura abaixo da qual o material é **rígido** e acima da qual o material é **flexível**. Normalmente, é uma temperatura positiva (entre os 40°C e os 60°C), sendo que o **polímero é usado abaixo desta temperatura**.

Esta designação desta temperatura advém do facto dos **polímeros amorfos** se tornarem **duros e frágeis** abaixo da mesma, comportando-se de forma semelhante ao **vidro**. Assim sendo, estes polímeros são designados como **vítreatos** quando trabalham abaixo da **TTV**.

Há alguns polímeros com **TTV** negativa (PE, PV, POM, ...). Estes polímeros têm rigidez baixa à temperatura ambiente mas são materiais criogénicos (podem ser utilizados a temperaturas muito baixas).

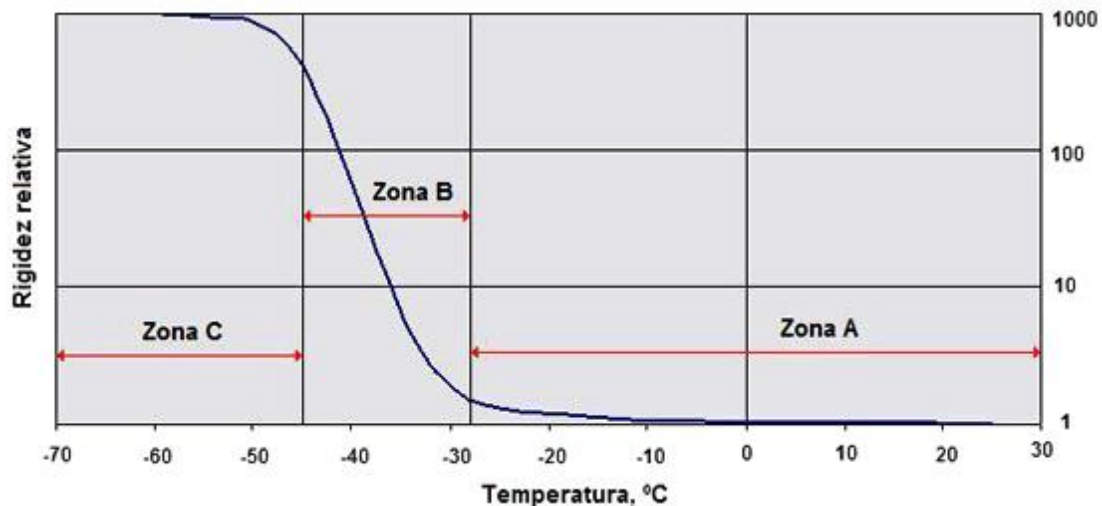


Ilustração 9 - Rigidez de uma borracha vs temperatura. Zona A: aquisição de uma rigidez simples, gradual, com a diminuição da temperatura. Zona B: rigidez aumenta 360 vezes. Num ponto intermédio desta zona, geralmente o ponto de viragem de curvatura, a borracha torna-se quebradiça e parte como o vidro. A temperatura correspondente a esse ponto é a temperatura de transição vítrea T_g , neste caso -28°C . Zona C: rigidez continua a aumentar, mas o efeito já não é sensível, dada a enorme fragilidade atingida².

Temperatura de fusão (T_F): a partir desta temperatura, o polímero **flui sem qualquer deformação elástica**. Ou seja, não recupera deformações. Está portanto no estado óptimo para ser vazado. É com a temperatura de fusão que está normalmente relacionada a **temperatura de processamento**.

Refira-se que os termoendurecíveis não atingem a temperatura de fusão.

Temperatura de degradação do polímero (T_d): temperatura acima da qual existe **destruição das ligações covalentes** existentes no polímero (“**queima do polímero**”).

Existem alternativas à **degradação** através da temperatura:

- Raios ultra-violeta
- Ataque bacteriológico
- Oxigénio

² Mais informações sobre temperatura de transição vítrea em: http://www.ctb.com.pt/?page_id=1642 (acedido em 07/11/2011)

A **junção de cargas** (como, por exemplo, argilas) aos polímeros, que aumentam a **toxicidade**, ajudam a minorar estes três problemas apresentados (sobretudo a degradação por raios ultra-violeta).

Estas temperaturas foram apresentadas por ordem crescente. Ou seja, num polímero a **TTV** é inferior à T_F , que por sua vez é inferior à T_d .

Para concluir, refira-se que, a **temperaturas mais baixas**, as ligações entre as cadeias são mais fortes, pelo que o polímero é mais **rígido e resistente**.

Transparência em polímeros

Existem vários **graus de transparência**, aqui apresentados em ordem decrescente de **transmissibilidade**:

- **Transparência óptica** (transmissibilidade acima dos 85%)
- **Transparência**
- **Translucidez**
- **Opacidade**

Os **polímeros semicristalinos** são opacos. Pelo contrário, os **polímeros amorfos** podem ser opacos ou transparentes. Exemplos de **polímeros transparentes** são o **acrílico** e o **policarbonato (PC)**, que competem com o vidro devido a possuírem **transparência óptica**. O policarbonato tem ainda outra vantagem, que é a sua **excelente resistência ao choque**, sendo apenas superado pelo Kevlar neste parâmetro.



Ilustração 10 – Porta-retratos em acrílico.



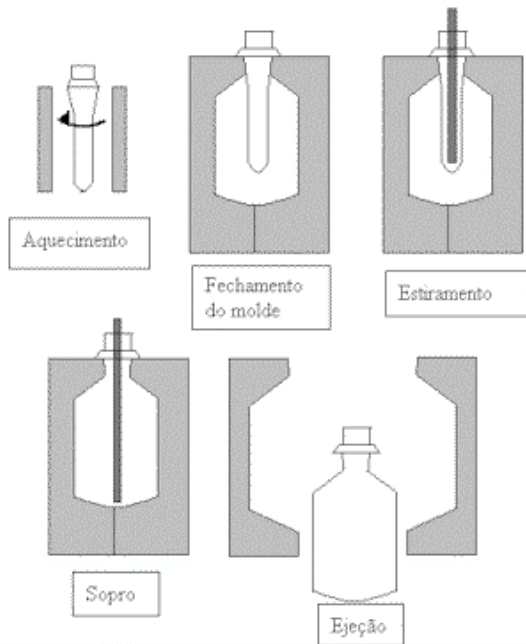
Ilustração 11 - Tetos em policarbonato.

Processos de fabrico de produtos feitos de polímeros

Existem vários métodos para **dar forma a polímeros**:

- **Moldação por injeção** (apenas para grandes séries)
- **Moldação por sopro** (semelhante à do vidro)
- **Moldação rotacional** (método alternativo à moldação por sopro para dar forma a peças ocas maiores, funcionando através de força centrífuga)
- **Termoformação** (realizada por aquecimento, apenas para pequenas séries)
- **Extrusão** (usa-se para obter perfis, sendo também o método de execução de sacos plásticos)

No caso de **peças poliméricas ocas**, deve recorrer-se à **moldação por sopro** ou à **moldação rotacional**.



1. Produção de uma peça injetada via moldagem por injeção.
2. Fechamento do molde sobre a peça oca.
3. Introdução de ar comprimido para expandir a peça oca até a forma final.
4. Resfriamento e extração da peça soprada.

Ilustração 12 - Moldagem por sopro.

Os processos de fabrico dos termoplásticos diferem dos processos de fabrico dos termoendurecíveis.

Os **monómeros** são transformados em **polímeros** por acção de **pressão**, **temperatura** e de um **catalisador**. Quando há **um tipo de monómeros**, o processo de formação de cadeias chama-se **adição** (caso que ocorre no **polietileno**). Quando existem **dois tipos de monómeros**, designa-se por **condensação** (caso que ocorre nos **poliésteres**, por exemplo no **PET**).

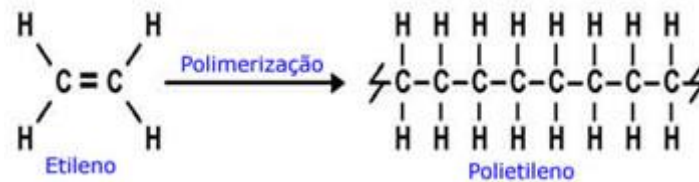


Ilustração 13 - Fenómeno de adição (um tipo de monómeros).

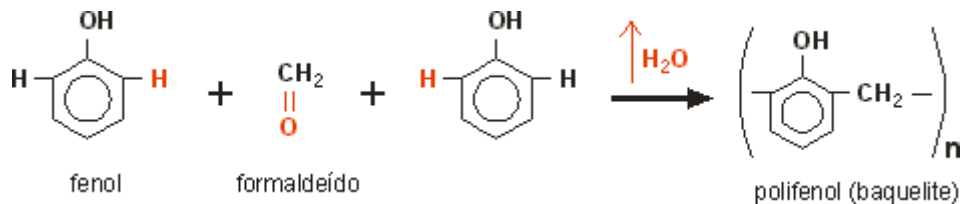


Ilustração 14 - Fenómeno de condensação (dois tipos de monómeros). Neste caso, fenol e formaldeído constituem baquelite, o polímero mais antigo de uso industrial (1909).

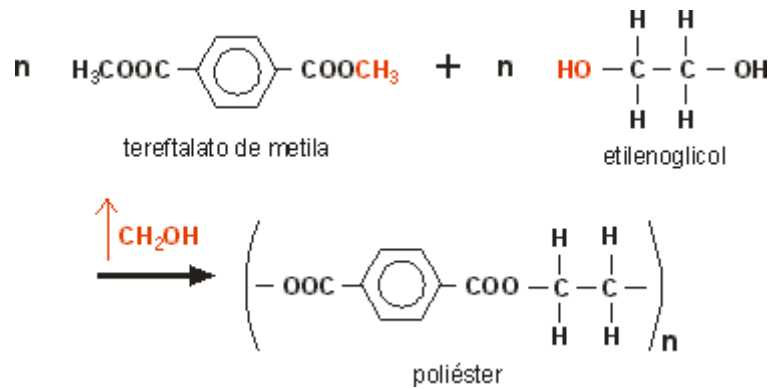


Ilustração 15 - Fenómeno de condensação na formação de poliésteres.

A **vulcanização** é o método mais usado para criar **ligações cruzadas** nos polímeros. Este método consiste na adição de átomos de **enxofre** durante o processamento do polímero, entre os 120°C e os 180°C. O facto de este método não ser reversível torna os polímeros por ele obtidos **não recicláveis**.

Polímeros específicos

Existem elementos que podem pertencer a qualquer um dos 3 grandes grupos de polímeros. É o caso do PVC, dos uretanos e da família dos poliésteres, entre outros.

O polímero mais simples é o **polietileno**, um termoplástico que se produz a partir do monómero etileno.

O único polímero **resistente a toda a gama de reagentes** é o **PTFE** (termoplástico), que resiste a ácidos, alcalis e solventes orgânicos. Para além disso é bom para situações de fricção, por ter **baixo coeficiente de atrito** (tal como, por exemplo, o **Nylon**).

No caso do **Nylon**, refira-se que é também dúctil, resistente e hidrocópico (absorve facilmente a humidade).

O polímero de mais alta temperatura de fusão é o **Teflon** (que é um **PTFE**), razão pela qual este polímero não flui à temperatura ambiente. Sendo assim, e por ser resistente a toda a gama de reagentes, é utilizado para **revestimento em ambientes agressivos**.

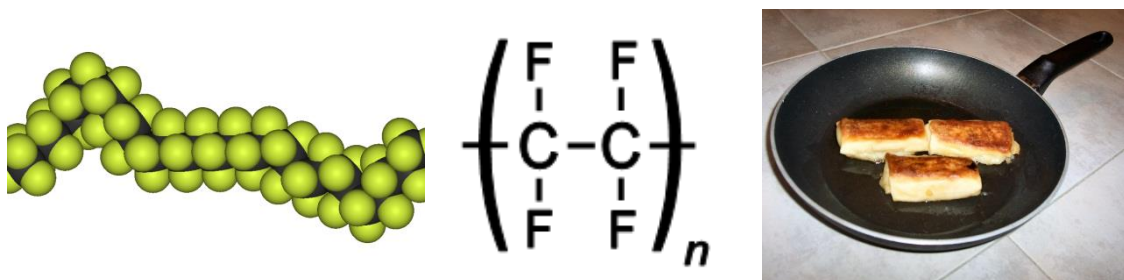


Ilustração 16 - Da esquerda para a direita: Molécula de politetrafluoretileno. Representação simbólica. Exemplo de aplicação: revestimento da frigideira.

Um polímero muito utilizado é o **ABS**, notoriamente em pára-choques de automóveis, devido à sua **boa tenacidade** e **estabilidade dimensional**. É considerado um polímero rígido (útil portanto para encaixes), juntamente com o **PC** e o **PE**, entre outros.

No que se refere às **fibras**, existem 3 grandes grupos:

- **Fibras de vidro** (mais baratas)
- **Fibras de carbono** (grande resistência; obtidas a partir de PAN, poliácridonitrilo)
- **Fibras de Kevlar** (grande tenacidade)

Já a **esferovite (EPS)** é, no fundo, poliestireno (**PE**) sob a forma de **espuma**, sendo obtida por **adição de gás** (agente de formação de espuma) a este polímero.

Siglas de polímeros

PC	Policarbonato	PET	Polyester
PE	Polietileno	PA	Poliamida (Nylon)
PS	Poliestireno	PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon)
PVC	Cloreto de Polivinila	POM	Polioximetileno (Acetal)
PAN	Poliácridonitrilo	PCTFE	Policlorotrifluoretileno
PP	Polipropileno	PU	Poliuretano
ABS	Acridonitrilo-Butadieno-Estireno	EPS	Poliestireno expandível
PV	Polivinilo	PMMA	Acrílico
TPE	Elastómero termoplástico	HIPS	Poliestireno de alto impacto