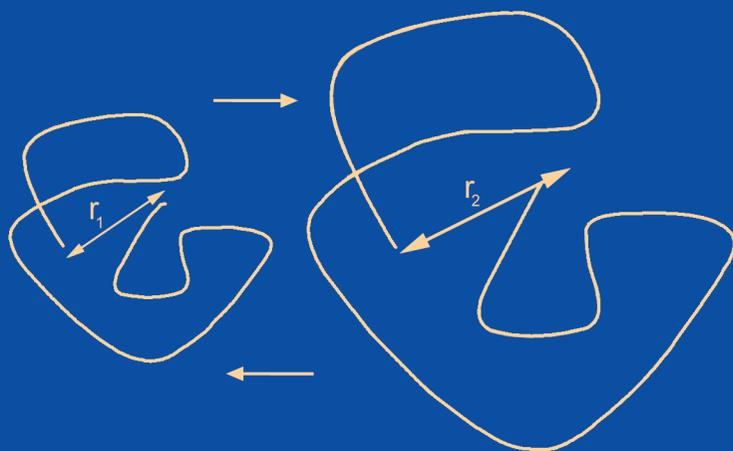


Sebastião V. Canevarolo Jr.

CIÊNCIA DOS POLÍMEROS

Um texto básico para tecnólogos e engenheiros



3ª edição
Revisada e ampliada

Artliber
EDITORA



Sebastião V. Canevarolo Jr.

CIÊNCIA DOS POLÍMEROS

Um texto básico para tecnólogos e engenheiros

3ª edição - 3ª reimpressão
Revisada e ampliada

Artliber
EDITORA



Copyright © 2002 by Artliber Editora Ltda.

1ª edição - 2002

2ª edição - 2006

3ª edição - 2010

Revisão:

Maria Aparecida A. Salmeron

Maria Antonieta Marchiori Eckersdorff

Capa e Composição eletrônica:

Espaço Editorial

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Canevarolo Jr., Sebastião V.

Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros / Sebastião V. Canevarolo Jr. -- São Paulo: Artliber Editora, 2013.

1. Polímeros e polimerização I. Título.

13-0725

CDD-620.192

Índices para catálogo sistemático:

1. Ciência dos polímeros: Materiais: Engenharia 620.192
2. Polímeros: Ciência dos materiais: Engenharia 620.192

2013

Todos os direitos desta edição reservados à

Artliber Editora Ltda.

Rua Diógenes Ribeiro de Lima, 3.294

05083-010 - São Paulo - SP - Brasil

Tel. + 55 11 3832-5223

Fax + 55 11 3832-5489

info@artliber.com.br

www.artliber.com.br

Obra selecionada – convênio Artliber-ABPol

ABPol – Associação Brasileira de Polímeros

Rua São Paulo, 994 - Centro

13560-340 – São Carlos – SP

marcelo@abpol.org.br

www.abpol.org.br

SUMÁRIO

Introdução geral	17
1 – Histórico	17
2 – O mercado de plástico no Brasil e no mundo	19
3 – Conceito de polímero	21
a) Grupos funcionais reativos	22
b) Duplas ligações reativas	22
4 – Terminologia	23
5 – Fontes de matérias-primas	30
a) Produtos naturais	30
b) Hulha ou carvão mineral	31
c) Petróleo	32
6 – Exercícios propostos	33
Estrutura molecular dos polímeros	35
1 – Forças moleculares em polímeros	35
a – Ligações moleculares primárias ou intramoleculares	35
b – Ligações moleculares secundárias ou intermoleculares	39
2 – Funcionalidade	41
3 – Tipos de cadeias	42
4 – Copolímero	45
5 – Classificação dos polímeros	46
a) Quanto à estrutura química	46
i – Polímeros de cadeia carbônica	46
ii – Polímeros de cadeia heterogênea	49
b) Quanto ao método de preparação	51
i – Polímeros de adição	52
ii – Polímeros de condensação	52
c) Quanto ao comportamento mecânico	53
d) Quanto ao desempenho mecânico	54
6 – Configuração de cadeias poliméricas	55
a) Encadeamento em polímeros	55

b) Isomeria cis/trans/vinil em dienos	56
c) Taticidade	57
7 – Conformação de cadeias poliméricas	58
a) Novelo, aleatório ou enrodilhada	59
b) Zig-zag planar	60
c) Helicoidal, hélice ou espiral	60
8 – Exercícios propostos	62

Comportamento do polímero em solução 63

1 – Importância tecnológica	63
2 – Conformação da cadeia polimérica em solução	63
a) Modelo da cadeia livremente ligada	64
b) Modelo de cadeia com rotação tetraédrica livre	65
c) Modelo de cadeia com movimento restrito	66
3 – Condição θ	68
a) Teoria do volume excluído	71
4 – Solubilização de um polímero	74
a) Regras básicas (empíricas) da solubilização de um polímero	74
b) Efeito do tipo de cadeia polimérica na solubilização	75
5 – Energia coesiva em polímeros	75
a) Parâmetro de solubilidade	76
b) Parâmetro de solubilidade generalizado	77
c) Métodos para a determinação do parâmetro de solubilidade	82
i) Constante de atração molar	83
ii) Inchamento	83
6 – Fracionamento em polímeros	84
a) Adição de um não-solvente	84
b) Evaporação do solvente	84
c) Alteração da temperatura	85
i) Fracionamento por eluição com aumento da temperatura (TREF)	85
ii) Fracionamento por cristalização (CRYSTAF)	87
7 – Exercícios propostos	89

Estrutura molecular do estado sólido 91

1 – Introdução	91
2 – Modelos de morfologia de polímeros semicristalinos	92
a) Modelo da Miscela franjada	92
b) Modelo das cadeias dobradas, lamelas ou cristal único	93
3 – Estruturas macroscópicas de cristalização	94
a) Estrutura esferulítica	94
b) Estrutura <i>Shish-kebab</i>	95
4 – Ligações interlamelares	95

5 – Grau de cristalização	96
6 – Fatores que alteram a cristalinidade	101
a) Fatores estruturais	101
i) Linearidade da cadeia	101
ii) Taticidade	101
iii) Grupo lateral	101
iv) Configuração em torno de duplas ligações	102
v) Polaridade	102
vi) Rigidez/flexibilidade da cadeia principal	103
vii) Copolimerização	103
b) Fatores externos	103
i) Impurezas ou aditivos	103
ii) Segunda fase	103
7 – Células unitárias de alguns polímeros	104
a) Polietileno (PE)	104
b) Polipropileno (PP)	104
c) Polihexametileno adipamida (náilon 6,6)	105
d) Polietileno tereftalato (PET)	105
8 – Exercícios propostos
Síntese de polímeros	107
1 – Introdução	107
2 – Classificação dos processos de polimerização	107
3 – Polimerização em etapas	108
a) Características da polimerização em etapas	108
b) Fatores que afetam a polimerização em etapas	108
4 – Polimerização em cadeia	110
a) Polimerização em cadeia via radicais livres	111
b) Polimerização iônica	116
5 – Polimerização por abertura de anel	119
6 – Copolimerização	120
7 – Métodos de polimerização quanto ao arranjo físico	120
a) Polimerização em massa	121
b) Polimerização em solução	121
c) Polimerização em suspensão	121
d) Polimerização em emulsão	122
8 – Degradação	122
a) Depolimerização (ou despolimerização)	122
b) Térmica	123
c) Ataque a grupos laterais	127
9 – Exercícios propostos	127
Massas molares e sua distribuição em polímeros	129

1 – Introdução	129
2 – Tipos de massas molares médias	130
a) Massa molar numérica média (\overline{M}_n)	130
b) Massa molar ponderal média (\overline{M}_w)	130
c) Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v)	131
d) Massa molar Z - média (\overline{M}_z)	131
3 – Curva de distribuição de massa molar	132
4 – Distribuições teóricas de massa molar	134
a) Policondensação com cadeias lineares	134
b) Polimerização em cadeia	136
5 – Principais métodos experimentais para a determinação de massas molares	137
a) Massa molar numérica média (\overline{M}_n)	137
i) Osmometria	137
ii) Ebulliometria	138
iii) Crioscopia	138
iv) Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC, GPC)	139
b) Massa molar ponderal média (\overline{M}_w)	143
i) Espalhamento de luz	143
ii) Ultracentrifugação	143
c) Massa molar-z média (\overline{M}_z)	144
d) Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v)	144
i) Viscosimetria de soluções diluídas	144
6 – Princípios de fracionamento	147
a) Solubilização	148
b) Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	148
7 – Exercícios propostos	
Comportamento térmico dos polímeros	149
1 – Introdução	149
2 – Temperaturas de transição características em polímeros	149
a) Temperatura de transição vítrea ou Tg	149
b) Temperatura de fusão cristalina ou Tm	150
c) Temperatura de cristalização ou Tc	152
3 – Influência da estrutura química sobre Tg e Tm	159
a) Simetria	160
b) Rigidez/flexibilidade da cadeia principal	161
c) Polaridade	162
d) Efeito estérico do grupo lateral	165
e) Isomeria	167
f) Copolimerização	167
g) Massa molar	171
h) Ramificações	174

4 – Influência de fatores externos sobre Tg e Tm	174
5 – Resumo dos fatores que interferem na cristalinidade Tg e Tm	175
6 – Cinética de cristalização	176
a) Nucleação	176
b) Crescimento	177
c) Cristalização total isotérmica	179
d) Taxa de cristalização isotérmica	187
7 – Temperatura de fusão em equilíbrio	188
8 – Exercícios propostos	188
Comportamento mecânico de polímeros	191
1 – Introdução	191
2 – Viscoelasticidade de polímeros	191
a) Modelos de viscoelasticidade linear	193
i) Modelo de Maxwell	194
ii) Modelo de Voigt	195
iii) Modelo de Maxwell-Voigt	196
b) Fluência e relaxação de tensão	197
c) Elasticidade da borracha	199
3 – Características da fratura	201
a) Mecanismo da fratura frágil	201
b) Mecanismo da fratura dúctil em sistemas tenacificados	202
i) Escoamento por bandas de cisalhamento	202
ii) Fissuramento	203
4 – Considerações sobre ensaios mecânicos em polímeros	203
a) Ensaios com registro de curvas tensão-deformação	203
b) Ensaios com solicitações sob impacto	207
5 – Parâmetros que influem no comportamento mecânico dos polímeros	208
a) Estrutura química	209
b) Cristalinidade	209
c) Massa molar	210
d) Plastificante, água e/ou monômero residual	211
e) Copolimerização	213
f) Fibras para reforçamento	214
g) Elastômeros para tenacificação	215
6 – Princípios de superposição	217
a) Das tensões	217
b) Tempo-temperatura	218
7 – Teoria da reptação	219

8 – Estados físicos em polímeros	220
9 – Métodos físico-químicos de transformação de polímeros	222
a) Métodos físicos	222
b) Métodos químicos	224
10 – Exercícios propostos	224
Experimentos com polímeros	227
1 – Identificação de plásticos e borrachas	227
2 – Solubilidade de polímeros	231
3 – Espectroscopia de absorção no infravermelho	235
4 – Cristalização em polímeros	244
5 – Determinação da cristalinidade por densidade	245
6 – Determinação da cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	249
7 – Polimerização em massa via radicais livres do metacrilato de metila	251
8 – Determinação da massa molar viscosimétrica média	252
9 – Determinação do índice de fluidez (MFI)	256
10 – Determinação da temperatura de amolecimento VICAT	258
11 – Determinação da densidade de ligações cruzadas em borrachas vulcanizadas	259
Referências bibliográficas	263
Apêndice A	265
Apêndice B	275

ESTRUTURA MOLECULAR DOS POLÍMEROS

Neste capítulo estão os principais conceitos relacionados à estrutura molecular dos polímeros com a apresentação e discussão de termos rotineiramente utilizados na produção, pesquisa e no desenvolvimento de materiais poliméricos. O conhecimento destes conceitos básicos é de fundamental importância para o entendimento dos próximos capítulos, das características particulares de cada polímero, da sua seleção adequada e aplicação comercial.

1 – FORÇAS MOLECULARES EM POLÍMEROS

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula, formada a partir de unidades de repetição (meros) unidas por ligações primárias fortes. Estas são chamadas intramoleculares, pois dizem respeito às ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente do tipo covalente. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares.

A – LIGAÇÕES MOLECULARES PRIMÁRIAS OU INTRAMOLECULARES

Os átomos de uma molécula estão conectados entre si por ligações primárias fortes, podendo ser de vários tipos:

i) Iônica ou eletrovalente: neste caso, um átomo com apenas um elétron na camada de valência cede este elétron para outro átomo, com sete elétrons em sua última camada, para que ambos satisfaçam a “regra dos octetos”. Estas ligações iônicas ocorrem nos ionômeros, que são termoplásticos contendo grupos carboxílicos ionizáveis, que podem criar ligações iônicas entre as cadeias.

ii) Coordenada: nesta ligação, um átomo contribui com um par de elétrons para a formação da ligação, ocorrendo em polímeros inorgânicos ou semi-orgânicos.

iii) Metálica: pouco comum em polímeros. Ocorre quando íons metálicos são incorporados ao polímero.

iv) Covalente: consiste no compartilhamento de dois elétrons entre os átomos, sendo a mais comum em polímeros, determinando as forças intramoleculares. Ligações covalentes normalmente envolvem curtas distâncias e altas energias. A Tabela 2.1 lista algumas ligações covalentes e sua distância média de ligação e energia de ligação. Estes se encontram em uma faixa próxima de 1,5 Angstroms e

100 K/mol. Na tabela, ordenou-se o tipo de ligação covalente com relação à sua energia de ligação. A ligação simples C-C é a ligação covalente mais comum, presente na maioria dos polímeros. O polietileno tem sua cadeia principal formada exclusivamente por este tipo de ligação. Tomando-a como referência, podemos prever a estabilidade de qualquer polímero com relação ao PE, analisando as demais ligações presentes e comparando-as com a ligação C-C. Menores valores de energia indicam ligação mais instáveis e vice-versa. Quando a ligação mais instável está posicionada em grupos laterais, sua quebra pode gerar a perda de parte do grupo lateral, ocasionando a degradação do polímero. Isto ocorre na degradação do PVC, quando durante o aquecimento é retirado o átomo lateral de cloro, formando-se ácido clorídrico e deixando, na cadeia polimérica, uma dupla ligação C=C. Muito mais sério se torna quando a ligação mais instável está inserida na cadeia principal, sua ruptura quebra a cadeia polimérica em duas partes, reduzindo a massa molecular média e, por conseguinte, as propriedades mecânicas. O “calcanhar de Aquiles” do náilon é a ligação C-N, que pertence à cadeia principal, é mais fraca que a ligação C-C e sofre facilmente hidrólise em contacto com a água. Náilons são naturalmente higroscópicos, apresentando uma concentração nominal de água na matriz polimérica. As pontes de enxofre presentes em borrachas vulcanizadas com S são ligações instáveis, que podem ser atacadas gerando o envelhecimento da borracha, como também podem ser usadas para a sua reciclagem, na obtenção da borracha regenerada. A elevada instabilidade das ligações O-O presentes em peróxidos os tornam excelentes iniciadores, que, por decomposição térmica, são usados comercialmente na iniciação de reações de polimerização ou de formação de ligações cruzadas, sempre via radicais livres.

Tabela 2.1 - Algumas ligações covalentes comuns em polímeros

Ligação	Energia de ligação (Kcal/mol)	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C	Distância de ligação (Å)	Exemplo de polímero	Posição da ligação (*)
C≡N	213	Mais estáveis ↑	1,16	PAN	GL
C≡C	194		1,20		
C=O	171		1,23	Poliéster	GL
C=N	147		1,27		CP, GL
C=C	147		1,34	Polidienos	CP, GL
C-F	120		1,35	Polifluorados	GL
C=S	114		1,71		
O-H	111		0,96	Polióis	GL
C-H	99		1,09	PE	GL
N-H	93		1,01	Náilons	GL
Si-O	88		1,64	Siliconas	CP
C-O	84		1,43	Poliéter, Poliéster	CP, GL
C-C	83		1,54	Polietileno PE	CP
S-H	81	Mais instáveis ↓	1,35		
C-Cl	79**		1,77	PVC	GL
C-N	70		1,47	Náilons	CP
C-Si	69		1,87	Silicona	GL
C-S	62		1,81	Borracha vulcanizada com S	GL
S-S	51		2,04	Ponte de S	GL
O-O	33		1,48	Peróxidos	CP

*CP= cadeia principal; GL= grupo lateral; **depende da ligação vizinha, por exemplo reduz para 70Kcal/mol na presença de HCl

A Tabela 2.2 mostra os ângulos típicos das principais ligações covalentes comuns nos polímeros.

Tabela 2.2 – Ângulos típicos das principais ligações covalentes comuns nos polímeros

Ligação	Angulo (°'")
	109° 28''
	108
	110
	113
	117
	122
	116
	113
	180
	142
	110

b – LIQAÇÕES MOLECULARES SECUNDÁRIAS OU INTERMOLECULARES

Forças moleculares secundárias fracas são forças entre segmentos de cadeias poliméricas que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com o aumento da distância entre moléculas. Diferentemente do caso anterior, estes se encontram em uma faixa próxima de 3 Angstroms e apenas 5 Kcal/mol (o dobro da distância e um vigésimo do valor quando comparado com a força primária). Estas podem ser de dois tipos: forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

Forças de Van der Waals – estas, por sua vez, podem ser subdivididas em:

Interação dipolo-dipolo

Quando dois dipolos permanentes, de sinais opostos, se aproximam, aparece uma força de atração entre eles. A energia de ligação é baixa, entre 2 e 9 Kcal/mol, com distância média de ligação de 3 a 5 Å. Isso ocorre em moléculas polares, como, por exemplo, entre os grupos CN da poliacrilonitrila (PAN), como mostrada na Figura 2.1.

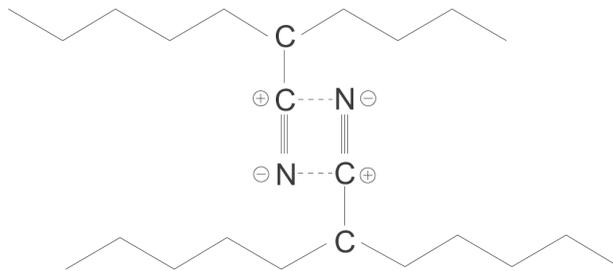


Figura 2.1 - Interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN

Interação dipolo-dipolo induzido (ou forças de indução)

A presença de um dipolo permanente pode induzir um desbalanceamento de cargas em uma molécula próxima, originando um dipolo induzido. Entre estes dois dipolos, aparece uma força de atração secundária fraca. Tal tipo de interação não é comum em polímeros, pois, se existir um dipolo permanente, ele estará no mero e, portanto, existindo em grande quantidade na cadeia polimérica, o que leva ao primeiro caso no qual a interação é do tipo dipolo-dipolo.

Forças de dispersão

Em moléculas em que não existem grupos polares, ou seja, moléculas apolares, flutuações momentâneas da nuvem eletrônica podem induzir a uma polarização instantânea na molécula, provocando interação com suas vizinhas. Estas forças são utilizadas para explicar a força de atração entre moléculas alifáticas presentes nas poliolefinas (que têm caráter apolar), permitindo o estado sólido do polietileno.

Ligação de hidrogênio – é o segundo tipo de força secundária fraca envolvendo longas distâncias e baixas energias. As distâncias e a energia médias características deste tipo de ligação secundária são mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Distância e energia média da ligação de hidrogênio

Ligação	Distancia de ligação (Å)	Energia de ligação (Kcal/mol)
-O-H...O=	2,7	3 a 6
-O-H...N=	2,8	-
=N-H...O=	2,9	4
=N-H...N=	3,1	3 a 5
-O-H...Cl-	3,1	-
=N-H...F-	2,8	-
=N-H...Cl-	3,2	-
-O-H...F-	2,4	7

Poliâmidas apresentam fortes ligações de hidrogênio entre o hidrogênio da amida e o oxigênio da carbonila. A Figura 2.2 mostra a formação desta ponte em náilon. A existência desta força é um dos principais motivos para que a temperatura de fusão do náilon 6,6 seja de 130°C acima daquela apresentada pelo polietileno (HDPE), que só apresenta forças secundárias do tipo dispersão.

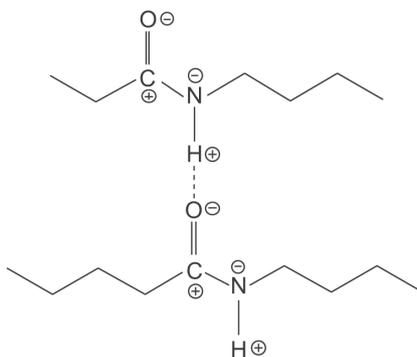
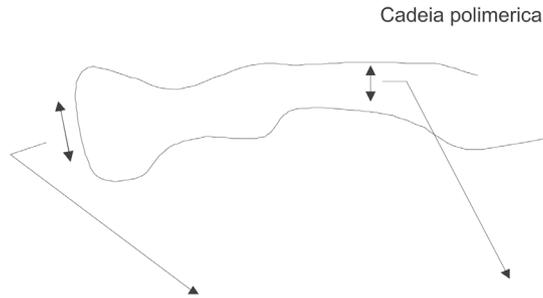


Figura 2.2 - Ligação de hidrogênio formada entre a carbonila C=O e o grupo N-H, pertencentes a dois segmentos de cadeia de uma poliamida (ou náilon)

As *forças intramoleculares*, covalentes e fortes vão determinar, com o arranjo das unidades de repetição, a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, incluindo o tipo de configuração. Estas também vão influenciar na rigidez/flexibilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, do polímero, assim como na sua estabilidade (térmica, química, fotoquímica, etc.).

As *forças intermoleculares* fracas vão determinar decisivamente a maioria das propriedades físicas do polímero: temperatura de fusão cristalina, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade a gases e vapores, deformação e escoamento envolvendo em todos os casos a quebra e formação de ligações intermoleculares. Quanto mais fortes forem estas forças, maior a atração entre as cadeias, tornando-se mais difícil todo e qualquer evento que envolva a separação e/ou fluxo de uma cadeia sobre a outra.

Quadro resumo

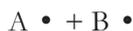


	Forças primárias intramoleculares	Forças secundárias intermoleculares
Energia de ligação	~ 100 Kcal/mol (fortes)	~ 5 Kcal/mol (fracas)
Comprimento de ligação	~ 1,5 Å	~ 3 Å
Tipo	- Covalente	- Van der Waals - Ligação de hidrogênio
Influência	- Estrutura química - Estabilidade da molécula	- Propriedades físico-químicas (T _g , T _m , solubilidade ...)

2 - FUNCIONALIDADE

Funcionalidade de uma molécula é o número de pontos reativos (passíveis de reação em condições favoráveis) presentes nesta molécula. Para que uma molécula de baixo peso molecular produza polímero, é necessário que a sua funcionalidade seja pelo menos igual a dois ($f \geq 2$). A reação de duas moléculas monofuncionais produz apenas uma ligação, com a conseqüente formação de outra molécula também pequena. Moléculas polifuncionais ($f \geq 3$) produzem uma rede tridimensional (termorrígido). A bifuncionalidade pode ser conseguida via uma dupla ligação reativa ou dois radicais funcionais reativos. Nestes dois casos, é necessário que os centros sejam reativos, não apresentando impedimento estérico.

Partindo-se de duas moléculas monofuncionais A e B, com $f = 1$, tem-se a formação de um composto de baixa massa molar, o “bezeto de A”.



Usando-se uma molécula bifuncional D, com $f = 2$, é possível a reação de muitas moléculas entre si, formando uma longa cadeia, ou seja, gerando o polímero “poliD”.



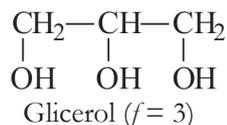
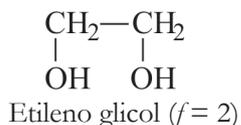
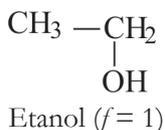
Se durante a polimerização da molécula bifuncional D for adicionada uma pequena quantidade de uma outra molécula trifuncional E, tem-se a formação de ligações cruzadas a partir do ponto na cadeia de “poliD” onde houve a inserção da molécula trifuncional E.



formação de um polímero com ligação cruzada

Como exemplo de bifuncionalidade, têm-se as duplas reações reativas presentes em moléculas, como etileno, propeno e butadieno; e grupos funcionais reativos, como os pares diácidos/glicóis na formação de poliésteres e diácidos/diaminas na formação de poliamidas (náilons).

Como exemplo de moléculas polifuncionais, têm-se os alcoóis e glicóis.



3 – Tipos de cadeias

Uma cadeia polimérica pode se apresentar de várias formas ou arquiteturas:

A) Cadeias lineares: em que a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal. É formada pela polimerização de monômeros bifuncionais, podendo exigir a ajuda de catalisadores estereoespecíficos. A Figura 2.3 mostra duas cadeias lineares emaranhadas, na conformação em novelo.

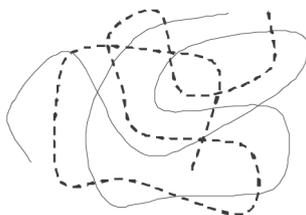


Figura 2.3 – Conformação em novelo de cadeias poliméricas

B) Cadeias ramificadas: da cadeia principal partem prolongamentos, que podem ser longos ou curtos, formados pelo mesmo mero que compõe a cadeia principal ou por um outro mero formando diferentes arquiteturas. As principais arquiteturas são:

- *Arquitetura aleatória:* as ramificações são de tamanhos variados (longas e curtas), mas formadas com a mesma unidade de repetição presente na cadeia principal. É possível também existir ramificações pendentes em outra ramificação. Como exemplo, temos o LDPE que, durante a polimerização, produz ligações laterais como resultado das reações de transferência intramolecular de hidrogênio (gerando ramificações longas) e reações do tipo “backbiting”, gerando ramificações curtas do tipo etil ou butil. O mecanismo desta reação está apresentado no capítulo de Síntese de Polímeros.
- *Arquitetura estrelada:* a cadeia polimérica é formada por vários braços, que partem do mesmo ponto central, formando uma estrela. Tal arquitetura é definida pelo número de braços, podendo variar de 4 chegando até 32. Como exemplo, temos os copolímeros em bloco estrelados de (S-B) n , sendo B longas cadeias de polibutadieno formando a parte central, S blocos pequenos de poliestireno ligados nas pontas dos braços de polibutadieno e n o número de braços.
- *Arquitetura pente:* da cadeia principal pendem cadeias com tamanho fixo e distribuídas homogeneamente em toda a extensão da cadeia polimérica. O LLDPE é um exemplo desta arquitetura, em que as ramificações são curtas e de tamanho fixo, definidas pelo comonômero utilizado durante a copolimerização (ver tipos de copolímeros mais à frente).

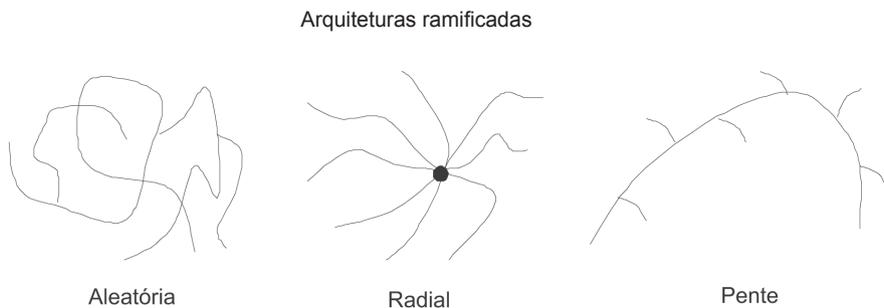


Figura 2.4 - Cadeias poliméricas ramificadas com três exemplos de arquiteturas comuns

C) Cadeias com ligações cruzadas: as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia unidos por forças primárias covalentes fortes. Em função da quantidade de ligações cruzadas médias por volume unitário, pode-se subdividir esta classificação em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas (exemplo: borracha vulcanizada) ou polímeros com alta densidade de ligações cruzadas (exemplo: termorrígido). Estas ligações cruzadas amarram uma cadeia às outras impedindo seu livre deslizamento. A Figura 2.5 mostra um emaranhado de cadeias poliméricas nas quais os pontos denotam uma ligação cruzada entre elas. Termofixos são inicialmente líquidos que, durante a formação das ligações cruzadas, passam pelo ponto de gel, região onde o líquido se torna extremamente viscoso e gradativamente endurece até tornar-se um sólido rígido.

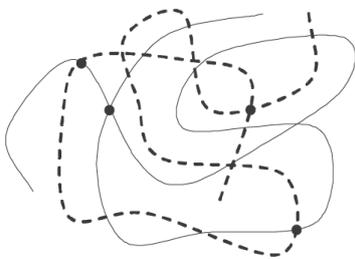


Figura 2.5 - Cadeias poliméricas com ligações cruzadas. Os pontos de entrecruzamento, denotados por um ponto preto, são constituídos por ligações covalentes primárias, intramoleculares

A diferença estrutural básica entre o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD), é que o primeiro possui uma cadeia ramificada aleatória, enquanto o último tem uma cadeia linear. Isso acarreta uma grande variação nas características físico-químicas de cada um, levando à mudanças em suas propriedades como listadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Principais diferenças estruturais e físico-químicas entre HDPE e LDPE

		HDPE	LDPE
Tipo de cadeia		linear	ramificada
Ramificações	Longa (por molécula)	~ zero	< 1
	Curta (por 1000 átomos de C)	C2	6
		C4	~ zero
Densidade (g/cm ³)		0,95 ~ 0,96	0,92 ~ 0,93
Temperatura de fusão (C)		135	110
Porcentagem de cristalinidade (%)		90	60
Resistência a tração (MPa)		20 - 38	4 - 16
Elongação na ruptura (%)		200 - 500	100 - 200

Tabela 2.5 – Classificação dos polietilenos segundo a ASTM D-1248

Tipo	Densidade (g/cm ³)
I - LDPE e LLDPE (ou PEBD e PELBD)	0,910 - 0,925
II - MDPE e LMDPE (ou PEMD e PELMD)	0,926 - 0,940
III - HDPE (ou PEAD)	0,941 - 0,965

Exemplo: copolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS). A estrutura química deste copolímero é formada principalmente por uma cadeia de homopolibutadieno enxertada com um copolímero aleatório de estireno-acrilonitrila. O ABS comercial também possui outras duas fases: uma de cadeias não enxertadas de homopolibutadieno e outra de cadeias de um copolímero aleatório de estireno-acrilonitrila conhecido por SAN livre.

O LLDPE (polietileno de baixa densidade linear) é um caso especial, pois é um copolímero aleatório de etileno com buteno-1 ou hexeno-1 ou octeno-1. A estrutura da cadeia polimérica é linear, com ramificações curtas do tipo C_2 ou C_4 ou C_6 , dependendo do comonômero utilizado, distribuídas uniformemente por todo o comprimento da cadeia. Esta ordem parcial permite ao LLDPE apresentar propriedades físicas características (densidade, porcentagem de cristalinidade propriedades mecânicas e características de fluxo) diferentes dos outros dois polietilenos.

5 – Classificação dos polímeros

O desenvolvimento científico gerou até o momento um grande número de polímeros para atender às mais diversas áreas de aplicações. Muitos deles são variações e/ou desenvolvimentos sobre moléculas já conhecidas. Assim, é possível listar uma série deles agrupados de acordo com uma determinada classificação. Nesta sub-unidade, aborda-se quatro diferentes classificações usualmente empregadas, isto é, quanto à estrutura química, ao seu método de preparação, às suas características tecnológicas, e quanto ao seu comportamento mecânico.

a) Quanto à estrutura química

Dentro desta classificação, analisa-se o polímero através da estrutura química do seu mero. Duas subdivisões são possíveis em princípio: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea.

i – Polímeros de cadeia carbônica

Poliolefinas

São polímeros originários de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Dentro desta classificação temos: polietileno (de baixa e alta densidade), polipropileno (PP), poli-4-metil-penteno-1 (TPX), polibuteno ou polibutileno e poliisobutileno. Os dois primeiros são comumente utilizados, representando pelo menos metade de todo o polímero produzido no mundo. O elastômero mais importante desta classe é o copolímero de Etileno-Propileno-Monomero-Dieno (EPDM), com uma cadeia principal olefínica saturada. Para permitir a vulcanização com enxofre, usa-se monômero de dieno em baixa concentração (~2%). Normalmente, usa-se o Norbornadieno, que é uma molécula cíclica com duas insaturações. Isso deixa a dupla ligação residual como grupo lateral da cadeia principal. Se houver ataque às duplas ligações restantes, após a vulcanização, a cadeia principal não será atingida. Excelente

estabilidade térmica ao ozônio e solventes. Usado em pneus, revestimento de fios e cabos elétricos, sola de sapatos, etc.

Polímeros de dienos

Polímeros derivados de monômeros com dienos, isto é, duas duplas ligações carbono-carbono reativas geram cadeias poliméricas flexíveis com uma dupla ligação residual passível de reação posterior. Estes polímeros são borrachas que podem ser vulcanizadas com enxofre, fazendo-se uso da dupla ligação residual presente no mero. Por outro lado, esta alta reatividade conduz à reação com o oxigênio ou ozônio do ar, catalisado pela temperatura, determinando uma relativa baixa estabilidade térmica devido à oxidação. Como exemplos temos:

Polibutadieno (BR) – durante a polimerização, há a formação de isômeros, que, se catalizados com $n\text{-BuLi}$, apresentam uma média de isômeros de cis = 35%, trans = 55% e vinil = 10%. Normalmente, é usado em conjunto, ou com borracha natural, ou com SBR, em níveis inferiores a 50%, quando se requer maior elasticidade. Aplicações: pneus (sempre em conjunto com NR ou SBR).

Policloropreno (Neoprene, CR) – polimerização em emulsão, com a formação de isômeros cis = 85% e trans = 15%. Melhor resistência a óleos, ozônio e ao calor que a borracha natural. Aplicações: artigos expostos ao intemperismo, ozônio, água do mar, etc.

Borracha Nitrílica (NBR) – copolímero de Butadieno-Acrilonitrila com 18% a 40% de acrilonitrila. Boa resistência a gasolina. Aplicações: mangueiras e demais itens em contato com gasolina em automóveis.

Borracha Natural (Poli-cis-isopreno, NR) – é um produto natural obtido do coágulo do látex da seringueira (*Hevea Brasiliensis*). Como sua massa molecular é muito alta, torna-se necessário sua redução prévia através da malaxagem (*mastication*) com a ajuda de agentes peptizantes. A seguir, usando misturadores internos do tipo Bambury, são misturados os demais componentes da formulação, que podem ser: agentes de vulcanização (enxofre, peróxidos, etc), ativadores e aceleradores da vulcanização, cargas de reforço (negro-de-fumo, fibras, etc.), cargas inertes (minerais, tais como argilas, barita, talco, carbonato de magnésio, etc.), óleos lubrificantes (plastificantes ou de extensão, tais como óleos minerais, vegetais, etc.), antioxidantes, antiozonante, etc. Suas principais aplicações são em artigos flexíveis: pneus, mangueiras, correias, *o-rings*, etc.

Polímeros estirênicos

Dentre os polímeros derivados do estireno, o mais importante é o poliestireno (PS), polímero largamente empregado por seu baixo custo, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas. Copolímeros envolvendo o estireno também são comuns e os principais são: copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN), terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), copolímero aleatório de butadieno-estireno (SBR, borracha sintética), copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) e copolímero em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS). O poliestireno homopolímero na forma expandida produz uma espuma muito comum, conhecida por isopor.

A *Borracha Sintética de SBR* é um copolímero de estireno-butadieno, originalmente desenvolvido para substituir a borracha natural, com concentrações de estireno de 18% a 30% e fácil processabilidade. Pode ser de três tipos: SBR a quente, polimerizado por emulsão a 50°C, SBR a frio, polimerizado por emulsão a 5°C e SBR solução, polimerizado em solução. Aplicações em artefatos flexíveis de baixo custo: pneus, artefatos em geral, etc.

Polímeros clorados

Monômeros clorados (com um ou mais átomos de cloro) definem uma outra importante classe de polímeros, com boas propriedades mecânicas geradas pelas altas forças intermoleculares devido à polaridade do átomo de cloro. O mais importante polímero desta classe é o policloreto de vinila (PVC), provavelmente o polímero de maior produção e consumo no mundo. O aumento de um para dois átomos de cloro no mero, caso do policloreto de vinilideno (PVDC), desenvolve ainda mais as forças intermoleculares, tornando-se uma excelente barreira para gases e vapores. Uma outra maneira de aumentar o número de átomos de cloro ocorre com a copolimerização do cloreto de vinila (VC) com o dicloroetileno, para a produção do PVC clorado. Outros copolímeros também são muito utilizados, caso dos copolímeros de cloreto de vinila – cloreto de vinilideno (VC/VDC) usado em embalagens, do cloreto de vinila – acetato de vinila (VC/VA) usado para a confecção de discos de “vinil” e cloreto de vinila-acrilonitrila (VC/AN) para fibras, todos fazendo uso de uma característica específica do segundo comonômero para uma dada aplicação. Assim, o VDC é usado devido às suas boas características de barreira; VA por sua boa propriedade de fluxo e AN excelente habilidade da molécula em se orientar durante deformação.

Polímeros fluorados

Politetrafluoroetileno (PTFE) é o polímero fluorado mais conhecido e empregado, devido às suas características de alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e inércia química. Todas estas características advêm das altas forças intermoleculares geradas pela presença de grandes átomos de flúor, que também dão rigidez à macromolécula dificultando mudanças de conformação. A estrutura química do PTFE é mostrada na Figura 2.6. Variações desta estrutura básica geram uma série de outros polímeros com características próprias, como, por exemplo: policlorotrifluoroetileno (PCTFE), polifluoreto de vinila (PVF), polifluoreto de vinilideno (PVDF), polihexafluoropropileno (PHFP) ou copolímeros do tipo VF/VDF e VDF/HFP (borracha fluorada).

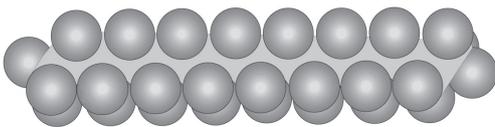


Figura 2.6 - Estrutura molecular do politetrafluoroetileno. Observar como os quatro átomos de flúor, que, por serem grandes em relação ao carbono, envolvem a cadeia carbônica, protegendo-a contra reações químicas de degradação, ao mesmo tempo em que dão rigidez à macromolécula, dificultando mudanças de conformação.

Polímeros acrílicos

Nesta classe, os polímeros são derivados do ácido acrílico $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ e metacrílico $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$. O principal deles, devido à sua alta transparência, é o polimetilmetacrilato (PMMA), conhecido por acrílico, e a poliacrilonitrila (PAN – utilizada na fiação). Dos copolímeros, o mais importante é a borracha nitrílica, um copolímero butadieno-acrilonitrila que possui alta resistência a combustíveis e solventes orgânicos.

Polivinil ésteres

Poliacetato de vinila (PVA) pertence a esta classe, e é muito utilizado na forma de emulsões aquosas para a confecção de tintas. A partir da desacetilação do PVA, obtém-se o poliálcool vinílico (PVAL), que é um dos poucos polímeros solúveis em água. Copolímeros PVA/PVAL são facilmente obtidos por meio do controle do grau de desacetilação induzido no PVA. Uma vantagem deste copolímero é a possibilidade de controle da sua velocidade de dissolução em água (via grau de desacetilação ou conteúdo de PVAL), sendo utilizado para a confecção de cápsulas de medicamentos.

Poli(fenol-formaldeído)

Por se tratar de um polímero de cadeia carbônica, classificam-se aqui também como uma classe especial as resinas de fenol-formaldeído. Estas são obtidas a partir da policondensação de fenol com formaldeído, gerando as resinas Baquelite. Se a relação dos componentes não for equimolar, têm-se as resinas sólidas Novolaca, com excesso de fenol, ou as resinas líquidas de Resol, com excesso de formaldeído.

ii – Polímeros de cadeia heterogênea

Nesta classe de polímeros, a cadeia principal possui, além do carbono, um outro átomo, conhecido por heteroátomo, cujos exemplos são o oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, etc.

Poliéteres

Esta classe de heteropolímeros se caracteriza pela presença da ligação éter $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ na cadeia principal. O poliéter de estrutura química mais simples é o poliactal (ou poliformaldeído), considerado um termoplástico de engenharia por suas boas propriedades físico-mecânicas. Outro poliéter obtido da policondensação da epícloridrina e do bisfenol-A produz as conhecidas resinas epóxi, que são termofixas. Outros exemplos de menor importância são o polietileno óxido e o polipropileno óxido.

Poliésteres

Nesta classe, a ligação característica é a ligação éster $-\text{CO}-\text{O}-$ podendo gerar cadeias saturadas (formando termoplásticos de engenharia) ou insaturadas (gerando termofixos), dependendo do tipo de material inicial empregado (saturado ou não). Na classe dos termoplásticos, temos o polietileno tereftalato, que é usado para fiação (PET, por exemplo, a fibra Dacron, da DuPont), confecção de vasilhames descartáveis soprados (PETG) e produção de filmes biorientados (PETF). O grande crescimento

na utilização de PET em garrafas descartáveis, e a poluição que isto tem gerado ao meio ambiente, torna-o atualmente um dos polímeros mais reciclados. Para a injeção, o polibutileno tereftalato (PBT), por ter alta velocidade de cristalização, encontra boas aplicações. Na segunda classe, a dos insaturados, temos os poliésteres insaturados normalmente empregados reforçados com fibra de vidro (PIRFV), utilizados para confecção de cascos de barco, pranchas de *surf*, estrutura externa de carros e caminhões, etc.

Policarbonato

A ligação característica neste caso é a ligação -O-CO-O- sendo normalmente aromáticos com cadeias lineares. O exemplo é o policarbonato (PC), outro termoplástico de engenharia obtido da policondensação do fosgênio e do bisfenol-A. Este é transparente, com excelente resistência mecânica de tração e de impacto. Muito utilizado na confecção de placas e chapas transparentes para a substituição do vidro em situações críticas (janelas de avião, tetos solares transparentes em edifícios, etc). Também utilizado na produção de CDs.

Poliamidas

A ligação amida -NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (proteínas, seda, lã) e os sintéticos. Estes materiais são ditos termoplásticos de engenharia TE, devido à alta resistência mecânica e estabilidade dimensional. A alta resistência mecânica que estes materiais possuem se deve às ligações do tipo pontes de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número de pontes de hidrogênio por grupos CH_2 , que é diferente segundo o tipo do náilon, têm-se diferentes níveis nominais (em equilíbrio) de absorção de água, variando entre 0,5 e 2% ou atingindo a saturação (nível máximo de absorção) de 2 a 9%.

Alguns exemplos de náilons sintéticos comerciais são:

- Homopolímeros: Policaproamida (náilon 6), poliundecanamida (náilon 11), polilauramida (náilon 12), polihexametileno adipamida (náilon 6,6), politetrametileno adipamida (náilon 4,6), polihexametileno sebacamida (náilon 6,10), polihexametileno dodecamida (náilon 6,12).
- Copolímeros: Polihexametileno tereftalamida/policapramida (náilon 6T/6), polihexametileno tereftalamida/polidodecanamida (náilon 6T/12), polihexametileno adipamida/polihexametileno tereftalamida (náilon 66/6T), polihexametileno adipamida/polihexametileno isoftalamida (náilon 66/6I), polihexametileno adipamida/polihexametileno isoftalamida/policaproamida (náilon 66/6I/6), polihexametileno adipamida/polihexametileno tereftalamida/polihexametileno isoftalamida (náilon 66/6T/6I), polihexametileno tereftalamida/polihexametileno isoftalamida (náilon 6T/6I), polihexametileno tereftalamida/poli(2-metilpentametileno) tereft-

talamida (náilon 6T/M5T), polihexametile-notereftalamida/polihexametileno-sebacamida/policaproamida (náilon 6T/6,10/6), polihexametilenotereftalamida/polidodecanamida/polihexametileno adipamida (náilon 6T/12/66), polihexametilenotereftalamida/polidodecanamida/polihexametilenoisoftalamida (náilon 6T/12/6I), polixilileno adipamida (náilon XD6).

Poliuretanos

Uma classe razoavelmente versátil é a dos poliuretanos caracterizados pela ligação -NH-CO-O-. Estes polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero. A formação desta ligação envolve a reação de um isocianato e um glicol. A presença de água no glicol reage com o isocianato, produzindo CO₂, primeiro modo de expansão usado para a formação de espumas de poliuretano. Devido ao alto custo do isocianato, a expansão foi feita nos anos 1980 com gás freon. Este gás provou ser nocivo à camada de ozônio, forçando recentemente sua substituição por gases fluorados menos deletérios e hidrocarbonetos alifáticos.

Aminoplásticos

São polímeros derivados de materiais iniciais do tipo aminas -C-NH₂. Como exemplos, temos as resinas termofixas de uréia – formaldeído (*synteko*) e a melamina – formaldeído (fórmica).

Derivados da celulose

Partindo-se do produto natural celulose é possível, por meio de várias reações químicas diferentes, obter-se derivados da celulose com características de um material plástico convencional (e com isto permitindo seu processamento). Assim, com a acetilação obtém-se o acetato de celulose. Outros exemplos são: acetato-butirato de celulose, carboxi-metil-celulose, celulose regenerada.

Siliconas

Esta classe de heteropolímeros apresenta a ligação -Si-O- formando a cadeia principal. As duas outras ligações do átomo de silício podem ser ocupadas por radicais diferentes produzindo vários tipos de siliconas. Destes, o mais comum é o polidimetil silicona (mais conhecido simplesmente por silicone) nos quais os dois substituintes são radicais metis (-CH₃).

b) Quanto ao método de preparação

O segundo tipo de classificação dos polímeros foi sugerido por Carothers em 1929. Divide-os em duas grandes classes: polímeros de adição e de condensação.

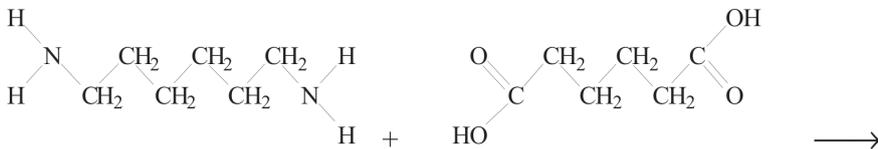
i – Polímeros de adição

São aqueles em que, durante a sua formação (isto é, reação dos monômeros), não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Assumindo-se conversão total, o peso de polímero formado é igual ao peso de monômero adicionado. Normalmente, estes polímeros têm cadeia carbônica. Exemplos: PE, PP, PVC, PMMA, etc.



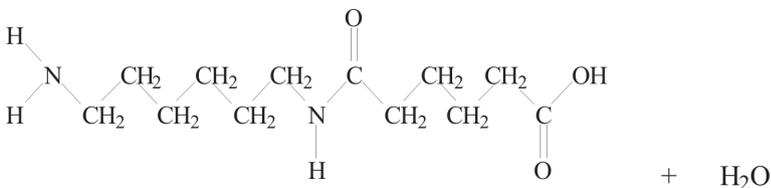
ii – Polímeros de condensação

São aqueles originários da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (água, amônio, HCl, etc.). Como exemplo, podemos citar a polimerização do náilon 6,6 (hexametileno adipamida) em que há a condensação, em meio aquoso, do radical amina com o radical ácido dos materiais iniciais (hexametileno diamina e ácido adípico) formando uma ligação amida e eliminação de uma molécula de água.



hexametileno diamina

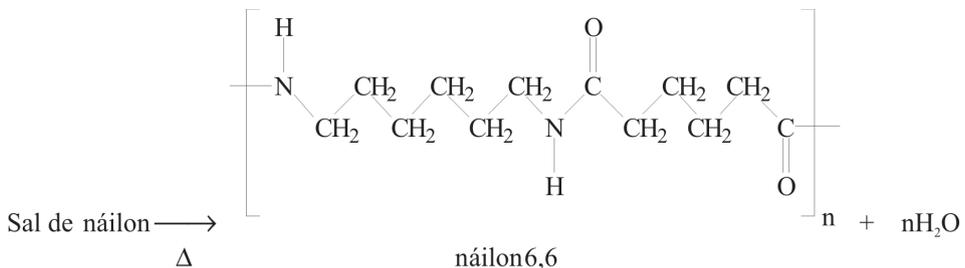
ácido adípico



sal de náilon 6,6 (hexametileno adipamida)

água

Desta reação, obtém-se o sal de náilon, que é insolúvel no meio aquoso precipitando da solução. Este é retirado, secado e a seguir polimerizado em altas temperaturas para a obtenção do náilon 6,6 (polihexametileno adipamida).



Tanto na formação do sal de náilon como na polimerização do náilon 6,6, há a formação e liberação de uma molécula de água por reação química de condensação. Durante a polimerização esta precisa ser continuamente removida para facilitar que altos índices de conversão sejam atingidos no menor tempo de reação.

c) Quanto ao comportamento mecânico

Os polímeros podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico em:

i – Plásticos: um material polimérico sólido na temperatura de utilização, normalmente a ambiente ou próxima dela. Eles podem ser subdivididos em:

Termoplásticos: plásticos que, quando sob um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada a solitação (T e P) se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, portanto são recicláveis. São solúveis e possuem cadeia linear ou ramificada. Exemplos: PE, PP, PVC, etc.

Termorrígidos: também conhecidos por termofixos, termoendurecidos, polímero em rede ou em retículo, são plásticos que, quando sujeitos a um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Subseqüentes aumentos de temperatura e pressão não têm mais influência, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não-recicláveis. Assim, os termorrígidos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas). Exemplos: resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc.

Baroplásticos: plásticos que, com um aumento substancial da pressão e marginal da temperatura, fluem através de rearranjos em sua conformação. Seu estado físico deve ser borrachoso, ou seja, a temperatura de solitação (T) deve estar entre $T_g < T < T_m$.

ii – Elastômeros: polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço. Para apresentar estas características, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas uma às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada. Isso define as seguintes propriedades básicas:

- a) aceitar grandes deformações ($> 200\%$), mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade quando deformado,
- b) recuperar rapidamente a deformação, após retirado o esforço,
- c) ter recuperação total da deformação.

Como principal exemplo, tem-se a BV (borracha vulcanizada), termo genérico utilizado para qualquer elastômero ou mistura de elastômeros após a formação de ligações cruzadas (vulcanização). Tais características podem ser apreciadas na principal aplicação da borracha vulcanizada, qual seja: o pneu. Nele, a deformação sofrida devido ao peso do carro deve ser totalmente recuperada durante o intervalo de tempo em que a roda leva para dar uma volta. Considerando-se de forma simplificada que o perímetro

da roda seja de um metro e que o carro esteja viajando a uma velocidade de 120 km/h, um mesmo ponto na banda de rodagem tocará o solo a cada 30 milissegundos (33 Hz). Pilotos de corrida de carro nunca reclamaram de rodas quadradas, apesar de atingirem velocidades acima de 300 km/h!

iii – Fibras: termoplástico orientado (com um sentido longitudinal dito eixo principal da fibra) satisfazendo a condição geométrica de $L/D \geq 100$. A orientação das cadeias e dos cristais, feita de modo forçado durante a fabricação, aumenta a resistência mecânica desta classe de materiais, tornando-os possíveis de serem usados na forma de fios finos. Como exemplos, têm-se as fibras de poliácridonitrila (PAN), os náilons, o poliéster (PET), etc.

d) Quanto ao desempenho mecânico

Esta classificação leva em conta o desempenho mecânico do polímero quando usado em um item ou peça.

i – Termoplásticos convencionais (*commodities*): são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc. A produção destes termoplásticos somados corresponde a aproximadamente 90% da produção total de polímeros no mundo. Como exemplos, temos as poliolefinas (LDPE, HDPE, PP), o poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC).

ii – Termoplásticos especiais: são polímeros com um custo levemente superior aos convencionais, mas com algumas características um pouco melhores. Nesta classe têm-se os copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) e estireno-acrilonitrila (SAN) e os homopolímeros de politetrafluoro-etileno (PTFE) e polimetacrilato de metila (PMMA). Em dois deles (PMMA e SAN), procura-se alta transparência e em outro (PTFE), alta estabilidade térmica e química.

iii – Termoplásticos de engenharia (TE): a confecção de peças de bom desempenho para aplicações em dispositivos mecânicos (engrenagens, peças técnicas para a indústria eletroeletrônica e automobilística, etc.) exige do polímero alta resistência mecânica (rigidez), boa tenacidade e excelente estabilidade dimensional. Isso é conseguido nos TE tendo-se como exemplos as poliamidas (náilons em geral), os poliésteres termoplásticos (polietileno-tereftalato PET e polibutileno-tereftalato PBT), poliacetais (homopolímeros e copolímeros), o policarbonato (PC), copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS) e polioxi-fenileno (PPO).

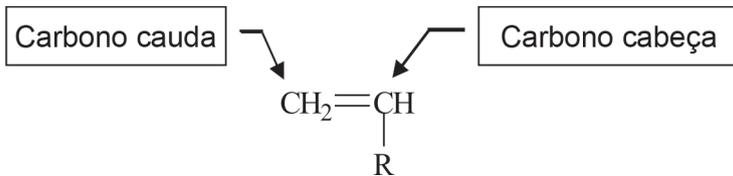
iv - Termoplásticos de engenharia especiais: em aplicações em que alta temperatura é a exigência maior são utilizados polímeros com grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, a qual aumenta a estabilidade térmica para uso ininterrupto a temperaturas acima de 150°C. Como exemplos, têm-se polímeros contendo enxofre (polisulfonas, polisulfeto de fenileno PPS), poliimidas (poliimida-poliamida), alguns poliuretanos, polieter-eter-cetona (PEEK) e polímeros de cristal líquido polimérico.

6 - CONFIGURAÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS

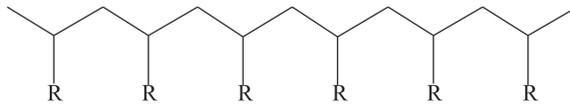
A configuração de uma cadeia polimérica são arranjos moleculares espaciais fixados por ligações químicas intramoleculares (primárias, fortes). Portanto, para que haja mudança de configuração é necessário quebrar ligações químicas primárias envolvendo a degradação do polímero. Assim, a configuração de um dado polímero é definida durante a sua polimerização, não podendo ser alterada posteriormente. Existem três tipos característicos de configurações em polímeros:

a) Encadeamento em polímeros

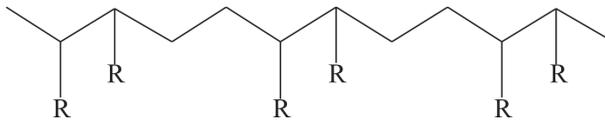
Tomando-se por base um monômero vinílico, neste caso o “Erreto de vinila”, e denominando seu carbono CH_2 de carbono cauda e o CH de carbono cabeça, tem-se a formação de três possíveis tipos de encadeamentos, dependendo de qual carbono é ligado à cadeia em crescimento:



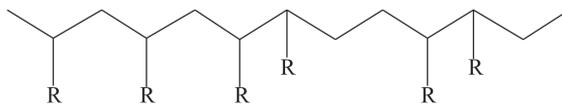
i) Encadeamento cabeça-cauda. Durante o crescimento da cadeia sempre é o carbono cauda do monômero que se apresenta para se ligar com ela.



ii) Encadeamento cabeça-cabeça (ou cauda-cauda). Neste caso sempre é o outro carbono que se apresenta para ligar com o carbono radical da cadeia em crescimento.



iii) Encadeamento misto. Não existe uma ordem fixa de encadeamento.



Em monômeros vinílicos, onde o grupo lateral (R) é volumoso, a tendência natural de encadeamento é a de cabeça-cauda, devido ao seu impedimento estérico. Assim, durante a polimerização comercial do poliestireno, há a formação preferencial de um polímero com encadeamento cabeça-cauda, pois o grupo lateral do estireno (benzeno) é volumoso. O caso do encadeamento é um dos poucos onde o seqüenciamento é naturalmente ordenado, sem a necessidade da adição de um catalizador (a engenharia agradece!).

b) Isomeria cis/trans/vinil em dienos

Durante a polimerização comercial de dienos (butadieno, isopreno, etc.), normalmente as duas duplas tendem a reagir formando uma nova dupla ligação residual localizada no centro do mero. O monômero do isopreno é assimétrico com uma ligação simples carbono-carbono no centro e duas duplas. Considerando-se que os carbonos ligados por ligação simples podem girar livremente, temos no monômero igual probabilidade de posicionamento dos carbonos CH_2 das pontas, tanto do mesmo lado como em lados opostos. A Figura 2.6 exemplifica estas possibilidades. Durante a formação da nova ligação dupla é possível a geração de duas estruturas isômeras (cis ou trans), com praticamente a mesma probabilidade. Se, por outro lado, apenas uma ligação dupla for envolvida na polimerização, teremos a formação de duas estruturas do tipo vinil (vinil 1,2 e vinil 3,4), pois o monômero é assimétrico.

Na configuração **cis**, a cadeia cresce do mesmo lado da dupla ligação, ao passo que, na configuração **trans**, o crescimento se dá em lados opostos. Por razões de instabilização sucessiva de duas duplas ligações e efeito estérico de grupos laterais, pode-se esperar que na síntese do isopreno sem catálise ocorra a formação de cadeias poliméricas com aproximadamente 45% de cada isômero cis e trans, 8% de isômero 3-4 vinil e 2% de isômero 1-2 vinil, todos eles presentes em cada cadeia individualmente. No caso do butadieno, por este se tratar de um monômero simétrico, tem-se apenas uma estrutura vinil (além da cis e trans). A estrutura trans é mais regular, facilitando, sob condições propícias (por exemplo, sob tração), a cristalização do polímero. Este efeito é indesejado em elastômeros, pois o enrijece, reduzindo a elasticidade e distensibilidade, características básicas desta classe de materiais.

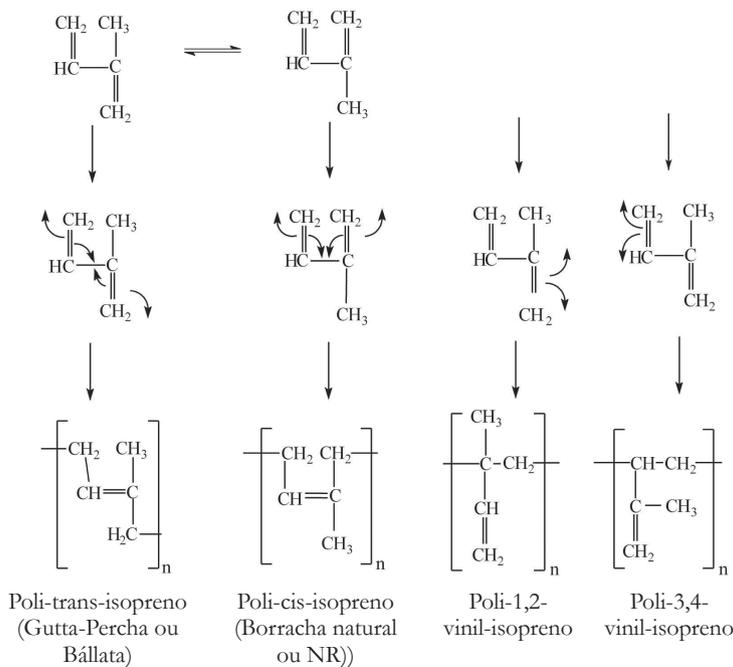
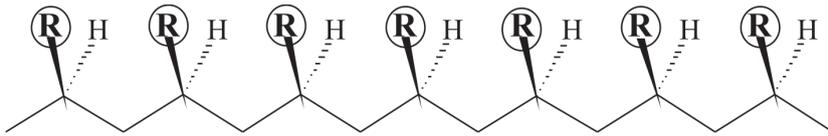


Figura 2.7 - Estruturas químicas espaciais em equilíbrio do isopreno líquido e seus respectivos polímeros isômeros

c) Taticidade

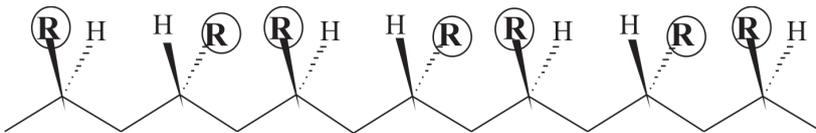
A taticidade é a regularidade espacial com que grupos laterais são alocados na cadeia polimérica. Consideremos apenas polímeros formados por monômeros vinílicos com encadeamento cabeça-cauda e para um melhor entendimento visual na conformação zig-zag planar. Desta forma, na representação abaixo do “poli(erreto de vinila)”, os átomos de carbono da cadeia principal estão todos inseridos no plano do papel, que devido à forma tetraédrica da ligação C-C, exige que os grupos laterais (R e H) estejam posicionados um para cima e o outro para baixo do plano do papel. Isso leva a duas possibilidades de posicionamento do grupo lateral (R), uma para cima e outra para baixo do plano definido pelos átomos da cadeia principal. Em uma seqüência longa, como é o caso de uma cadeia polimérica, três tipos de arranjos táticos são possíveis:

i) Isotático – neste caso, todos os grupos laterais são dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal. Representando-se ligações covalentes, saindo do plano, indo na direção para cima por um triângulo cheio e indo para baixo por um triângulo pontilhado, temos:

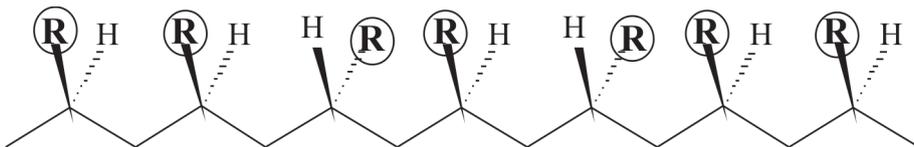


Na representação, todos os grupos laterais R estão direcionados para frente do plano.

ii) Sindiotático – os grupos laterais são dispostos de maneira alternada, ora para cima, ora para baixo com relação ao plano da cadeia principal.



iii) Atático – não há uma regularidade nesta disposição.



Polímeros isotáticos ou sindiotáticos são assim chamados por possuírem taticidade ou por serem táticos, estereoespecíficos ou estereoregulares. Assim, a estereoespecificidade é a propriedade de um polímero ser iso ou sindiotático (possuir um arranjo espacial ordenado). Polímeros estereoregulares são polimerizados com o uso de catalizadores estereoespecíficos (Zigler-Natta ou metalocênicos). Como exemplo de produtos comerciais, temos o polipropileno, que é isotático, e o poliestireno cristal que é atático,

sendo o encadeamento nos dois casos do tipo cabeça-cauda. No primeiro caso, o uso de catalizadores é necessário para se obter um plástico (rígido na temperatura de uso), pois a regularidade desta estrutura permite a cristalização do polipropileno, melhorando suas propriedades mecânicas. Por outro lado, não se consegue grandes melhorias na resistência mecânica do poliestireno, pois este tem uma temperatura de transição vítrea $T_g = 100^\circ\text{C}$, já estando rígido o suficiente na temperatura ambiente. Também se deve considerar a perda de transparência que a cristalização conduz. Utilizando-se um catalizador estereoespecífico, do tipo sindiotático, é possível obter-se poliestireno sindiotático sPS, que é um termoplástico de engenharia semicristalino, com temperatura de fusão $T_m = 225^\circ\text{C}$, na mesma faixa do PA6.

EXERCÍCIO RESOLVIDO: *Explicar, a partir da estrutura química, os tipos de configurações possíveis apresentadas pelo poliestireno cristal (PS) e o polibutadieno (PB).*

O poliestireno cristal PS é um polímero amorfo, formado a partir do estireno, uma molécula vinílica com um anel aromático como grupo lateral. Durante a polimerização, a forma espacial em que o monômero se apresenta, e é adicionado à frente de crescimento da cadeia radical, definirá sua configuração. Iniciando-se pelo tipo de encadeamento, podemos verificar que o naturalmente favorecido é o cabeça-cauda devido ao efeito estérico apresentado pelo grupo lateral volumoso estireno. A disposição espacial deste mesmo grupo, ou sua taticidade, dependerá do uso ou não de catalizadores estereoespecíficos. A polimerização comercial do PS cristal não emprega tais catalizadores e, portanto produz um polímero atático, ou seja, amorfo. O terceiro tipo de configuração, a relacionada com a isomeria, não se aplica, pois o mero de estireno não possui uma dupla ligação residual. Em resumo, as duas configurações presentes no poliestireno cristal são: o encadeamento cabeça-cauda e a ataticidade (falta de taticidade).

O polibutadieno PB ou BR é um polímero borrachoso amorfo, formado a partir da polimerização do butadieno, uma molécula formada por quatro carbonos ligados linearmente e com duas ligações duplas nas pontas. Durante a polimerização do butadieno, a forma espacial que os meros se configuram pode definir isomeria *cis*, quando a cadeia cresce do mesmo lado da dupla ligação residual, *trans* quando as cadeias crescem em lados opostos à dupla ligação residual. Também é possível que apenas uma ligação dupla do monômero se envolva na ligação de polimerização gerando um mero com isomeria do tipo vinil. Como o butadieno é uma molécula simétrica e não possui grupo lateral as outras duas configurações, taticidade e encadeamento não se aplicam.

7 – CONFORMAÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS

A conformação descreve arranjos geométricos espaciais que a cadeia polimérica pode adquirir, que podem ser mudados através de simples rotações das ligações simples C-C, sendo, portanto, reversíveis. Esta rotação é livre, mas deve respeitar a geometria tetraédrica do carbono, mantendo-se fixos o ângulo de ligação e a distância de ligação

entre os átomos. Na Figura 2.8, quatro átomos de carbono foram ligados por ligação covalente simples. Tomando-se os três primeiros (C_1 , C_2 e C_3), podemos dizer que:

- a distância entre eles é constante (e igual a $1,54 \text{ \AA}$),
- o ângulo de ligação formado entre eles é fixo (e igual a $109^\circ 28'$) e
- estes três átomos definem um plano, que por simplicidade se assume ser o do papel.

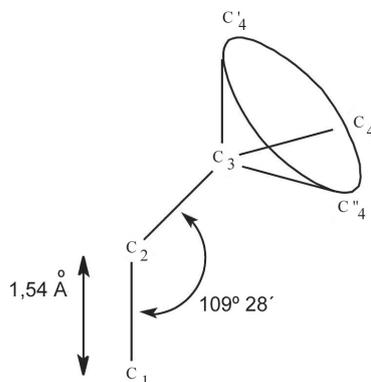


Figura 2.8 - Cone definindo o posicionamento do quarto átomo, de uma seqüência de quatro átomos de carbono ligados por ligação covalente simples

Ao se ligar nesta pequena cadeia, um quarto átomo de carbono, da mesma forma como anteriormente, isto é, através de uma ligação covalente simples, se posicionará cumprindo as duas regras acima (distância e ângulos fixos). Sua posição será o lugar geométrico que satisfaz as imposições anteriores, ou seja, um cone no espaço, como mostra a figura. Duas possibilidades neste cone são posições no plano do papel (C'_4 e C''_4) e todas as outras são acima ou abaixo deste mesmo plano. Definindo-se uma dada posição aleatoriamente neste cone (C_4) e ligando um quinto átomo de carbono, o mesmo efeito deverá ser esperado. Uma cadeia polimérica olefínica saturada normal possui pelo menos 2 000 ligações covalente simples, sendo que todas estas ligações poderão se posicionar com este mesmo grau de liberdade. Isso leva a uma enorme mobilidade da cadeia polimérica, apesar de seu longo comprimento, fato que o torna fluível e, portanto, processável. Esta habilidade natural da cadeia carbônica sustenta em seus ombros toda a indústria mundial de transformação de polímeros, gerando milhões de empregos.

A maneira como uma cadeia polimérica vai se empacotar, formando o estado sólido, depende de suas características estruturais (estrutura química), da velocidade (razão) de resfriamento e do meio em que ela está inserida. De uma forma geral, pode-se indentificar três tipos de conformações:

a) Novelos, aleatória ou enrodilhada: considerando-se a condição de uma cadeia polimérica com total mobilidade, esta tende a se enrolar em um novelo por razões termodinâmicas. Esta conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade. Normalmente, todas as cadeias poliméricas em solução (sem agitação), no estado fundido

(sem fluxo) ou na fase amorfa do estado sólido, apresentam este tipo de conformação. Um exemplo deste arranjo pode ser visto na Figura 2.9.

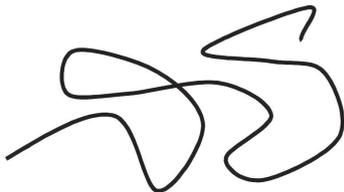


Figura 2.9 - Conformação aleatória ou em novelo de uma cadeia polimérica amorfa

A conformação de mais alta energia para uma cadeia polimérica se faz quando as suas duas pontas estão o mais afastado possível. Nesse caso, apenas uma conformação é possível, a de uma cadeia estendida. Reduzindo-se a força de estiramento, as duas pontas tendem a se aproximar, pois isto aumenta em muito o número de possibilidades de a cadeia adquirir novas conformações, aumentando a entropia e, portanto, sendo o caminho termodinamicamente de menor energia e portanto o natural. Assim, para ficar em um estado de baixa energia, a cadeia adquire a conformação aleatória ou em novelo.

b) Zig-zag planar: no estado sólido, cadeias lineares sem grupos laterais podem se empacotar de uma maneira regular, conformando-se em um tipo zig-zag. Os átomos de carbono da cadeia principal se dispõem espacialmente, definindo um plano único, mantendo os ângulos e distâncias de ligação constantes e característicos para cada tipo de ligação. Exemplos de polímeros que apresentam este tipo de conformação são: LDPE, HDPE, náilons, PC, PET, considerando-se principalmente suas seqüências etilênicas e aromáticas. A Figura 2.10 mostra este tipo de arranjo espacial para uma pequena seqüência etilênica com apenas 10 meros. Em um cristal de polietileno, cadeias em conformação zig-zag planar com algumas centenas de meros são usadas para formar a espessura da lamela.

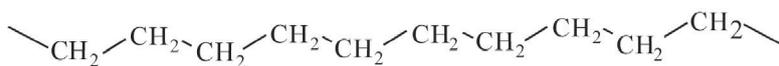


Figura 2.10 - Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica

c) Helicoidal, hélice ou espiral: também no estado sólido, a presença de grupos laterais na cadeia polimérica, devido ao efeito estérico do grupo lateral, tende a distorcer de forma gradativa a conformação zig-zag planar. Se a disposição do grupo lateral for tática (iso ou sindiotática), ou seja, regularmente disposta ao longo da cadeia principal, tem-se a distorção da cadeia formando uma espiral ou hélice. O diâmetro e o passo da hélice dependem principalmente da posição espacial (taticidade), do volume e da forma do grupo lateral. A Figura 2.11 mostra a conformação helicoidal de alguns polímeros vinílicos isotáticos.

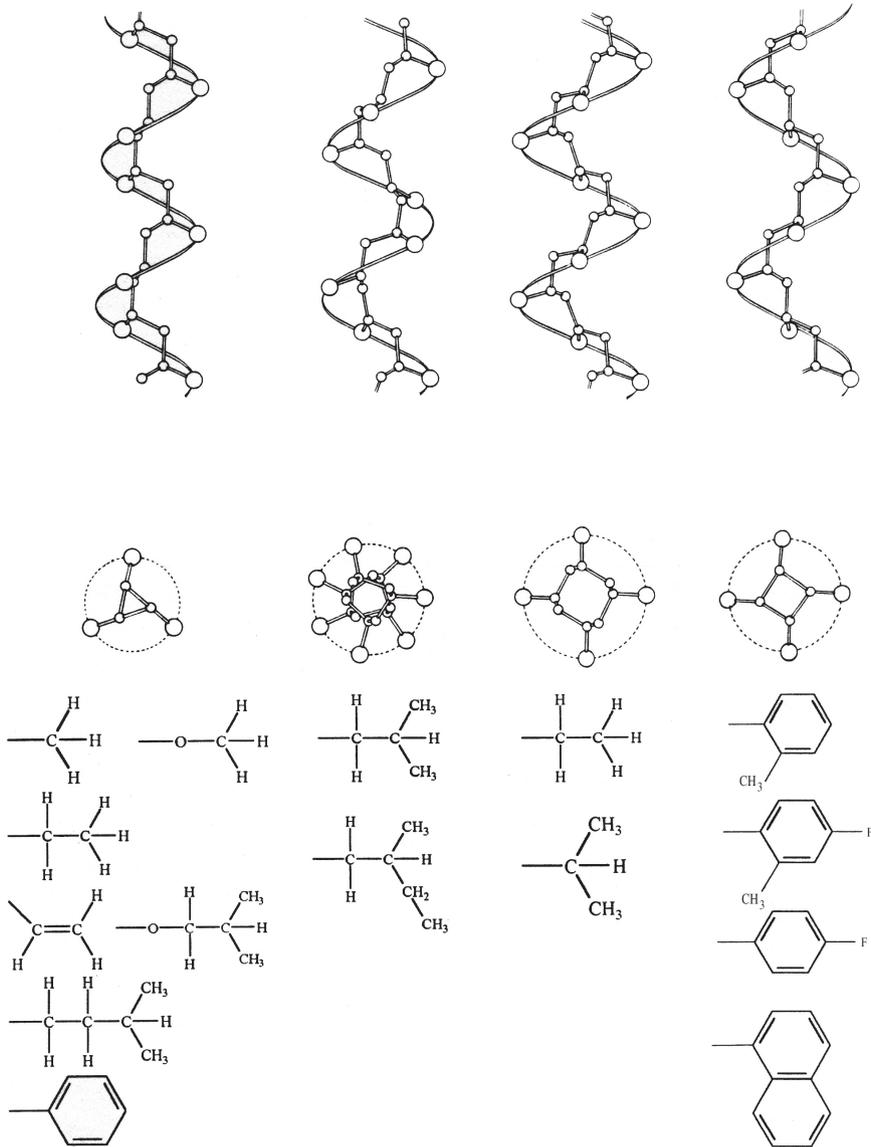


Figura 2.11 - Conformação helicoidal de alguns polímeros vinílicos isotáticos

EXERCÍCIO RESOLVIDO: Explicar, a partir da estrutura química, quais os tipos de conformações no estado sólido que o polietileno de alta densidade (HDPE) e o polipropileno comercial (PPi) podem apresentar.

O polietileno de alta densidade (HDPE) apresenta-se no estado sólido parcialmente cristalizado, com duas fases: a cristalina, ocupando aproximadamente 90% do volume total, e a amorfa, completando o restante, ou seja, com uma cristalinidade volumétrica média de $C\% = 90\%$. A cadeia do PE é linear, sem nenhum grupo lateral,

e, portanto, consegue empacotar para formar a fase cristalina na conformação ordenada mais simples, isto é, a zig-zag planar. A fase amorfa, por não ter ordem espacial, tem conformação aleatória ou em novelo (a mesma conformação apresentada pelas cadeias de polietileno no estado fundido e em solução). Assim, as cadeias do PE no estado sólido apresentam duas conformações: zig-zag planar, para os segmentos de cadeias que formam a fase cristalina, e em novelo, para os segmentos de cadeia que formam a fase amorfa.

O polipropileno comercial, que é o PPI isotático, na temperatura ambiente, também apresenta-se no estado sólido parcialmente cristalizado, com uma cristalinidade média de $C\% = 60\%$, ou seja, com duas fases, uma amorfa e outra cristalina. A cadeia do PPI é linear, com um radical metila a cada mero posicionado, de forma espacial ordenada (todos do mesmo lado do plano formado pelos átomos CH_2 da cadeia principal). A presença deste grupo lateral, posicionado de forma regular, força que as cadeias da fase cristalina se empacotem na conformação helicoidal. A fase amorfa, por não ter ordem espacial, tem conformação aleatória dita em novelo. Assim, as cadeias do PPI no estado sólido apresentam duas conformações: helicoidal para os segmentos de cadeias que formam a fase cristalina e em novelo para os segmentos de cadeia que formam a fase amorfa.

8 – EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Diferenciar os seguintes pares de termos, dando exemplos em cada caso:

- a) Forças intermoleculares e forças intramoleculares,
- b) Cadeias lineares e cadeias com ligações cruzadas,
- c) Copolímeros em bloco e copolímero graftizado,
- d) Polímeros de adição e polímeros de condensação,
- e) Polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea,
- f) Polímeros termoplásticos e polímeros termofixos,
- g) Arranjo macromolecular espacial de configuração e conformação,
- h) Encadeamento e taticidade em polímeros,
- i) Conformação de cristalização zig-zag planar e helicoidal.

ESTRUTURA MOLECULAR DO ESTADO SÓLIDO

A estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas formando a massa sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa; ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito.

1 – INTRODUÇÃO

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados “cristalitos”, são muito menores do que os cristais normais, contêm mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. Além disso, uma completa transformação para o estado cristalino é impossível porque normalmente apenas uma parte da molécula adota a conformação ordenada necessária.

A facilidade com que a cristalização ocorre depende da estrutura química, presença de impurezas e condições de cristalização do polímero. Polímeros cristalizáveis típicos são os que possuem cadeias lineares. Se tiverem ramificações ou grupos laterais estes devem ser suficientemente pequenos ou dispostos regularmente e simetricamente ao longo das cadeias. Esta disposição regular, dita estereoregularidade, é essencial para o desenvolvimento da cristalinidade. A cristalização pode ser favorecida também pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas.

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de utilização, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, elongação na ruptura, claridade óptica, etc.

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas em uma escala nanométrica, ou seja, com a disposição espacial na qual segmentos moleculares preenchem o elemento fundamental da estrutura cristalina: a célula unitária. Os polímeros se cristalizam em uma grande variedade de células unitárias, todas elas anisotrópicas devido às diferenças entre as forças interatômicas ao longo das ligações no interior das cadeias e entre átomos de cadeias adjacentes. Assim, nenhum polímero cristaliza em uma célula unitária cúbica, embora todos os outros tipos sejam encontrados.

Os polímeros, assim como as substâncias de baixo peso molecular, também apresentam polimorfismo, ou seja, podem se cristalizar em duas ou mais células unitárias diferentes, que dão origem a fases ou estruturas cristalinas diferentes.

2 – Modelos de morfologia de polímeros semicristalinos

a) Modelo da miscela franjada

Várias teorias já foram propostas para explicar a morfologia dos cristais poliméricos. O modelo mais simples, conhecido como **Modelo da miscela Franjada**, surgiu na década de 1920 e permaneceu aceito durante muitos anos. Segundo esse modelo, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas: cristalitas pequenos, de aproximadamente 100 Å, dispersos numa matriz amorfa. Os cristalitas são considerados como constituídos por segmentos moleculares de diferentes cadeias, alinhados paralelamente uns aos outros numa ordem tridimensional. Assim, uma mesma cadeia pode participar de vários cristalitas. Uma representação esquemática é mostrada na Figura 4.1. Este modelo de morfologia considera que um polímero nunca poderá se tornar 100% cristalino, pois, durante a cristalização, os segmentos de cadeias localizados nas regiões amorfas ficam tensionados, não podendo se cristalizar posteriormente.

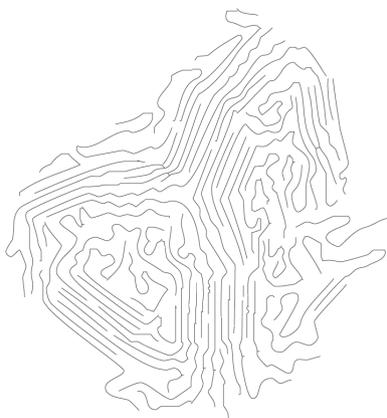


Figura 4.1 – Modelo de cristalização segundo a Teoria da Miscela Franjada. Cadeias se arranjam de forma regular, umas ao lado das outras, em algumas regiões dentro da massa polimérica

À medida que a morfologia polimérica continuou sendo estudada nas décadas posteriores, esta teoria foi de certa forma sendo questionada, pois não considerava as evidências de dobramento de cadeias, existência de monocristais poliméricos, além de não explicar a ocorrência de agregados cristalinos maiores, conhecidos como “esferulitos”. No entanto, este modelo ainda é considerado válido e utilizado para descrever a morfologia de polímeros que cristalizam em níveis muito baixos.

b) Modelo das cadeias dobradas, lamelas ou cristal único

O **Modelo das cadeias dobradas, Lamelas** ou **Cristal Único** surgiu na década de 1950, quando, pela primeira vez, se obteve monocristais poliméricos, crescidos a partir do resfriamento de soluções diluídas. Esses cristais podem ser vistos por microscopia eletrônica como placas finas, chamadas “lamelas”, de espessura entre 100 e 200 Å, e vários microns de dimensões laterais. Estudos de difração eletrônica destes cristais indicaram que as cadeias são orientadas na direção normal à superfície das lamelas. Como o comprimento das cadeias moleculares é muito maior (10^3 a 10^5 Å) que a espessura das lamelas (10^2 Å), conclui-se que as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal. Cada molécula dobra de maneira regular, estabelecendo um “plano de dobramento”, como mostrado na Figura 4.2. A espessura do cristal é chamada “período de dobramento” e corresponde à altura do plano de dobramento. A Figura 4.3 mostra a dobra de uma cadeia de polietileno

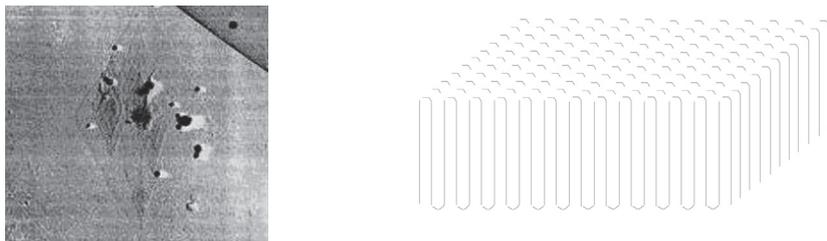


Figura 4.2 – Modelo de cristalização segundo a Teoria das Cadeias Dobradas. A cadeia polimérica dobra-se sobre si mesma formando uma fina fita chamada de lamela

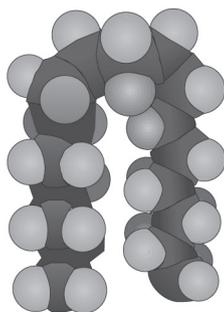


Figura 4.3 – Dobra de uma cadeia de polietileno

O conceito moderno de morfologia polimérica assume que os polímeros altamente cristalinos são constituídos por uma única fase cristalina com defeitos nela dispersos, e os polímeros com baixa cristalinidade como um sistema de duas fases, uma mistura de fases amorfas e cristalinas. Assim, o modelo de miscela franjada se aplica bem aos polímeros com baixa percentagem de cristalinidade, e o modelo de lamelas, aos polímeros altamente cristalinos.

3 – ESTRUTURAS ASSOCIADAS À CRISTALIZAÇÃO

O arranjo nanométrico de cristalização representado pelos modelos de miscela franjada e lamelas se organiza formando estruturas de grande tamanho, podendo chegar à dimensões da ordem de centímetros. As mais conhecidas são:

a) Estrutura esferulítica

Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os **esferulitos**. Estas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, sendo tão importantes quanto as estruturas de grãos em materiais policristalinos, pois sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material.

Os esferulitos são observados em microscópios ópticos através de luz polarizada a aumentos de apenas algumas dezenas de vezes. A “Cruz de Malta” é característica dos esferulitos quando vistos através de dois polarizadores cruzados e resulta da natureza birrefringente do filme polimérico. A estrutura fina dos esferulitos é composta por lamelas na forma de feixes, que crescem radialmente a partir de um núcleo central interligados pela fase amorfa. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, se torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Assim, os esferulitos são considerados como agregados esféricos de milhares de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo. A Figura 4.4 mostra uma micrografia óptica com a Cruz de Malta e um modelo de esferulito.

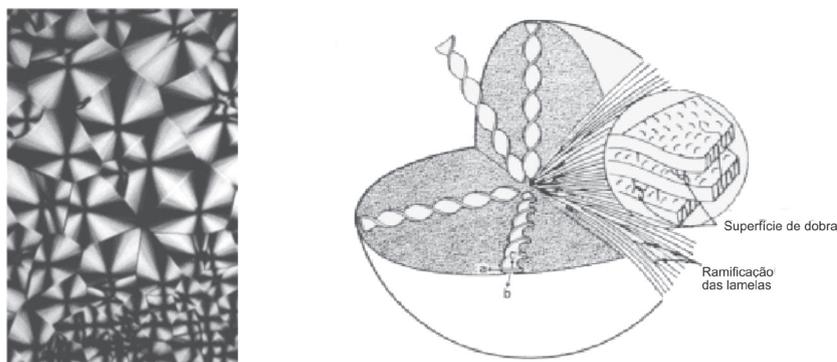


Figura 4.4 – Micrografia óptica (mostrando a Cruz de Malta) e modelo de um esferulito. No detalhe têm-se lamelas cristalinas com fase amorfa (não mostrada) entre elas

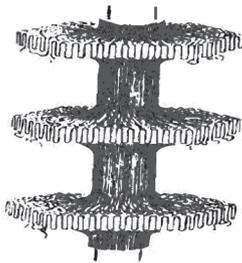
O crescimento esferulítico é mais comum do que pensamos, ocorrendo com grande freqüência na natureza. A Figura 4.5 mostra uma árvore seca, onde cada galho representa uma lamela. Assim como os galhos naturalmente se ramificam para que o maior número de suas folhas consigam se expor ao sol, isto também acontece com as lamelas que se ramificam para manter a densidade do polímero constante em todo o volume do esferulito. O reflexo na água rebate a imagem completando o efeito tridimensional comum do esferulito.



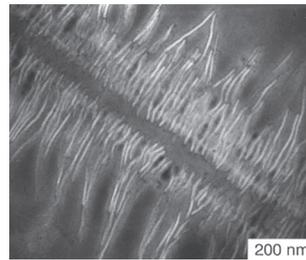
Figura 4.5 – Árvore seca e seu reflexo na água mostrando o crescimento “esferulítico” de seus galhos.

b) Estrutura *Shish-kebab*

Quando um polímero é cristalizado a partir de uma solução diluída, sob agitação e em temperaturas próximas à sua temperatura de fusão, resulta em uma interessante morfologia de cristalização. Esta consta de um cilindro central formado de cadeias estendidas, tendo em alguns pontos crescimentos laterais de lamelas. Este arranjo é denominado de *Shish-kebab*, termo árabe que significa um “espeto com pedaços de carne para churrasco”. Este modelo pode ser visto na Figura 4.6.



(a)



(b)

Figura 4.6 – a) Modelo da estrutura *shish-kebab*. A espessura das lamelas (kebabs) é de aproximadamente 10nm. b) Micrografia de *shish-kebab* de polietileno. Huong, D. M., Drechsler, M., Möller, M., Cantow, H. J.; J. Microsc. 166, 317-328 (1992)

4 – LIÇAÇÕES INTERLAMELARES

A alta resistência mecânica de polímeros semicristalinos não pode ser justificada considerando-se apenas a presença de lamelas imersas em uma fase contínua de cadeias na fase amorfa. É necessário que as fases cristalinas estejam interligadas por ligação primária,

chamadas de ligações interlamelares, conectando as lamelas individuais entre si, amarrando-as e portanto respondendo com uma resistência mecânica acima daquela esperada para um empacotamento de lamelas livres. Para provar esta suposição uma blenda de HDPE e uma parafina linear (n-C₃₂H₁₆) 50/50 w/w foi fundida e resfriada permitindo-se a cristalização de ambos. Em seguida a parafina foi cuidadosamente removida por extração com tolueno na temperatura ambiente para permitir a observação da estrutura de cristalização do polietileno sozinho, via microscopia eletrônica de varredura MEV. A estrutura observada era formada por finas fibrilas compostas de cadeias de PE altamente orientadas paralelamente ao eixo longitudinal, com até 15.000 Å de comprimento e 30 a 300 Å de diâmetro, conectando regiões mais volumosas. Durante a cristalização do PE algumas moléculas começam a se cristalizar em lamelas diferentes em diferentes pontos da cadeia. Com o dobramento das pontas a cadeia é estendida. Outras cadeias a usam como núcleo e se cristalizam sobre elas formando estruturas finas e altamente orientadas i.e. fibrilas. Para que ocorra a formação destas fibrilas a massa molar do PE deve ser no mínimo de 27.000g/mol (comprimento total da cadeia estendida de 2.500 Å). A presença destas ligações interlamelares explica a alta resistência mecânica do HDPE quando comparado à parafina. Ambos são semi-cristalinos mas certamente ninguém pensa em conformar filmes para sacolas de supermercado usando parafina!

5 – GRAU DE CRISTALIZAÇÃO

Freqüentemente deseja-se conhecer o nível de cristalização de uma determinada peça. O valor será dependente das habilidades de cristalização do polímero bem como do processo usado durante a sua conformação. Esta pergunta, num primeiro momento pode parecer ter uma resposta simples, mas ao ser analisada mais profundamente percebe-se que é muito mais complexa. Em primeiro lugar, deve-se considerar o número de fases presentes: serão apenas a fase amorfa e a cristalina? Pode-se simplificar imediatamente esta questão, assumindo-se que existem apenas estas duas fases, mas isto não resolve, pois é importante considerar a existência de uma região de interface entre elas, e isso leva novamente a outro impasse, ou seja: quão definida é esta interface? Se, por outro lado, esta interface não é nítida, qual o critério para se fixar sua posição? Qual é sua espessura? Neste caso, poderia se falar em interfase? E no caso de existência de defeitos inter-cristalinos, estes devem ser contados como material amorfo ou cristalino? A Figura 4.7 abaixo é

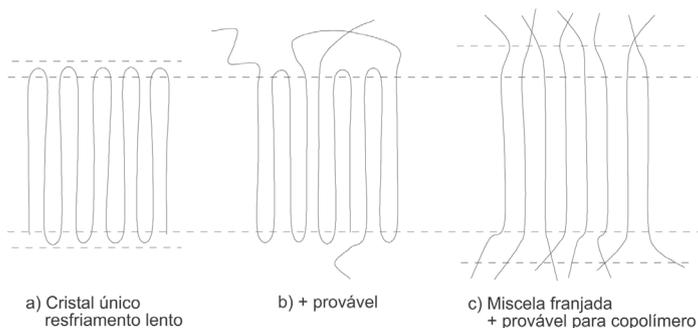


Figura 4.7 – Espessuras de interface cristal-fase amorfa considerando-se os dois modelos teóricos de cristalização *a* e *c* e uma situação intermediária, considerada mais provável, obtida durante um processo real de cristalização

um diagrama que mostra a interface (ou interfase) entre a fase cristalina e amorfa, dependendo do modelo de cristalização usado. O Modelo de Lamelas prevê que todas as cadeias da fase cristalina dobram sobre si mesmas formando um cristal único, e o Modelo de Miscela Franjada não espera tal comportamento. Estes dois modelos são casos extremos, em que um espera que todas as cadeias formem dobras e outro que nenhuma o forme. Na prática, o esperado é uma situação intermediária entre os dois, com a co-existência de cadeias dobradas e cadeias que saem do cristal indo para a fase amorfa e ao retornarem ao cristal o fazem em posições mais afastadas.

Tais considerações levam em conta a existência de uma zona de transição entre as duas fases. A localização desta zona é feita experimentalmente e será dependente da técnica experimental. Algumas técnicas são mais exigentes que outras fixando sua posição de forma particular. Assim, ao se medir o grau de cristalinidade de um polímero, ele será diferente ao se usar técnicas experimentais diferentes, pois não pode ser medido experimentalmente em termos absolutos. Na verdade, o que se mede é um Índice de Cristalinidade, dependente da técnica usada. Em termos práticos ou tecnológicos, assume-se que existem apenas duas fases bem definidas (a cristalina e amorfa) e que o contorno entre elas é bem nítido. Desta forma, pode-se calcular o Grau de Cristalinidade Real de uma peça polimérica medindo-se uma propriedade do material, propriedade esta escolhida convenientemente por ser muito sensível a variações no conteúdo cristalino. A Equação 4.1 aproveita o efeito da cristalinidade ao deslocar o valor de uma dada propriedade para um valor intermediário entre os valores extremos apresentados pela fase amorfa pura e pelo cristal (fase cristalina):

$$P^i = \phi \overline{P_c^i} + (1 - \phi) \overline{P_a^i} \quad (4.1)$$

sendo: $\overline{P^i}$ = intensidade de uma dada propriedade, $\overline{P_c^i}$ = intensidade parcial da fase cristalina, $\overline{P_a^i}$ = intensidade parcial da fase amorfa, ϕ = grau de cristalinidade real.

a) Volume específico

Assim, esta mesma formulação pode ser adaptada para cada técnica experimental. O volume específico é uma das propriedades mais sensíveis à cristalinidade, pois as cadeias da fase cristalina (do cristal) são mais empacotadas e, portanto, formam uma fase mais densa. A medida do volume específico (v), ou de sua contraparte densidade (ρ) fornece uma forma prática, simples e barata para a determinação do grau de cristalinidade:

$$\phi^{sv} = \frac{\overline{v_a} - \overline{v}}{\overline{v_a} - \overline{v_c}} = \frac{\rho_c (\rho_a - \rho)}{\rho (\rho_a - \rho_c)} \quad (4.2)$$

sendo v = o volume específico da amostra, v_a = o volume específico da fase amorfa e v_c = o volume específico da fase cristalina.

O volume específico da fase amorfa deve ser obtido experimentalmente com a produção de amostras amorfas na temperatura ambiente, via resfriamento rápido (evitando-se a sua cristalização), ou, quando isto não é possível, pela extrapolação do valor do volume específico no estado fundido para a temperatura ambiente. Sua determinação é problemática em ambos os casos. v_c = é o volume específico da fase

cristalina ou do cristal pode ser calculado conhecendo-se a célula unitária do polímero e seus parâmetros de rede.

O grau de cristalinidade é, por definição, uma fração volumétrica. Não se recomenda a apresentação dos resultados a partir do cálculo mássico, pois estes são diferentes. A diferença entre os valores obtidos em volume e em massa é tanto maior quanto mais afastado do valor unitário for a densidade das fases amorfas e cristalinas.

EXERCÍCIO RESOLVIDO: *Calcular o erro, em pontos percentuais, entre o grau de cristalinidade calculado a partir da fração volumétrica e da fração em peso.*

A Figura 4.8 mostra a diferença entre os valores do grau de cristalinidade calculado a partir do volume específico (%Cv) e da densidade (%Cw) para uma faixa de densidade normalizada $((d-da)/(dc-da))$ para ser apresentada entre zero e 1. No caso da %Cw, o fator não foi proposadamente usado. Sem o uso deste fator de conversão entre estas duas propriedades, o erro para a %C do PE pode ser de até quatro pontos percentuais.

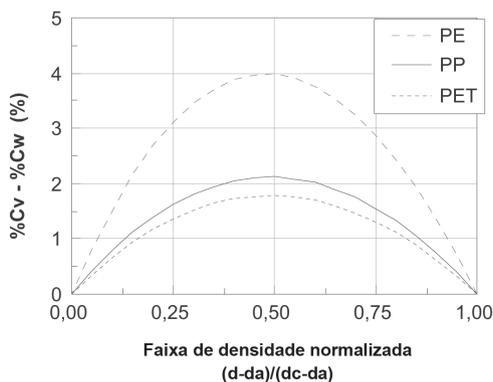


Figura 4.8 – Diferença entre os valores do grau de cristalinidade calculados a partir do volume específico e da densidade de três diferentes polímeros

A Tabela 4.1 mostra os valores de volume específico e densidade da fase amorfa e cristalina de alguns polímeros comerciais na temperatura ambiente.

Tabela 4.1 – Volume específico e densidade da fase amorfa e cristalina de alguns polímeros

Polímero	Volume específico (cm ³ /g)		Densidade (g/cm ³)	
	Fase amorfa	Cristal	Fase amorfa	Cristal
Polietileno (PE)	1,176	0,9891	0,85	1,011
Polipropileno isotático (PPi)	1,163	1,068	0,86	0,936
Polietileno tereftalato (PET)	0,749	0,687	1,335	1,455

b) Entalpia de fusão

A entalpia é a segunda propriedade mais usada experimentalmente, pois pode ser obtida usando-se um calorímetro comercial (DSC), equipamento comum nos laboratórios que trabalham com polímeros. Mede-se a área sob o pico de fusão da amostra e a partir de sua normalização com a entalpia de fusão da fase cristalina, calcula-se o grau de cristalinidade segundo:

$$\phi_H = \frac{\overline{H_a} - H}{H_a - H_c} = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \quad (4.3)$$

Sendo ΔH = a variação da entalpia de fusão da amostra e ΔH^0 = a variação da entalpia de fusão da fase cristalina (do cristal). A Tabela 4.2 mostra os valores de entalpia de fusão de alguns polímeros comerciais. Ocasionalmente o valor da entalpia de fusão do cristal (ΔH^0) é fornecida em J/mol. Sua conversão para J/g se faz dividindo-se pela massa molar do mero.

Tabela 4.2 – Entalpia de fusão de alguns polímeros comerciais

Polímero	MM mero	Entalpia de fusão		Polímero	MM mero	Entalpia de fusão	
		J/g	kJ/mol			J/g	kJ/mol
Poliamida 11	116	224	25,98	Polimetilmetacrilato (PMMA) isotático	50	96	4,8
Poliamida 12	130	95	12,35	Poliacetal (POM)	30	390	11,7
Poliamida 6	48	190	9,12	Polietileno óxido	44	185	8,14
Poliamida 6,10	148	209	30,93	Polipropileno isotático (PPi)	42	165,3	6,94
Poliamida 6,6	92	195	17,94	Polipropileno sindiotático (PPs)	42	50	2,1
Poliacrilonitrila (PAN)	53	98	5,19	Poliestireno isotático (PSi)	104	86	8,94
Polibutadieno (PB)	54	128	6,91	Politrafluoroetileno (PTFE)	100	82	8,2
Polibutileno tereftalato (PBT)	220	142	31,24	Poliacetato de vinila (PVA)	86	137	11,78
Policarbonato (PC)	238	145	34,51	Polialcoolvinílico (PVal)	44	156	6,86
Polieter-eter cetona (PEEK)	288	130	37,44	Policloreto de vinila (PVC)	62,5	176	11,0
Polietileno	28	290	8,12	Polifluoreto de vinilideno PVDF	64	105	6,72
Polietileno tereftalato (PET)	192	140	26,88	Polifluoreto de vinila (PVF)	47	164	7,71

1 cal = 4,184 J

c) Calor específico

O calor específico a pressão constante (em cal/g.°C ou J/g.°C) da amostra também pode ser usado para a determinação do seu grau de cristalinidade. Neste caso é necessária a calibração do DSC com uma amostra padrão de safira, na qual o valor do calor específico deste óxido é conhecido e apresentado em tabelas dependendo da temperatura. A equação que relaciona calor específico e grau de cristalinidade é:

$$\phi^c = \frac{(c_p)_a - c_p}{(c_p)_a - (c_p)_c} \quad (4.5)$$

sendo: $(c_p)_a$ = o calor específico a pressão constante da amostra totalmente amorfa, $(c_p)_c$ = o calor específico a pressão constante da amostra totalmente cristalina, c_p = o calor específico a pressão constante da amostra.

EXERCÍCIO RESOLVIDO: *Determinar a partir da densidade a variação do grau de cristalinidade de uma garrafa descartável de PET e discutir os resultados.*

Em um experimento de densitometria, mede-se a densidade de pequenas amostras em vários pontos de uma garrafa descartável de PET, particularmente no gargalo e no corpo. Como forma indicativa de comparação, também se pode medir a densidade de um grão de PET usado na fiação. Por meio destes valores e dos dados da Tabela 4.1, calcula-se o grau de cristalinidade. Um exemplo dos valores obtidos em uma amostra real esta apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Grau de cristalinidade de PET processado

PET	Posição	Densidade (g/cm ³)	Volume específico (cm ³ /g)	Grau de cristalinidade (%)
Garrafa descartável (2 litros)	Gargalo	1,341	0,746	5
	Corpo	1,366	0,732	30
Grãos para fiação	Grãos	1,402	0,713	60

Pelos resultados acima se pode observar que o grau de cristalinidade do PET varia muito, dependendo do tipo de aplicação (para garrafa descartável ou para fiação) e da posição na garrafa. Como a garrafa descartável de PET foi desenvolvida para substituir a de vidro, ela deve ser transparente. Ao mesmo tempo, deve ser resistente o suficiente para suportar a pressão interna comum ao armazenamento de bebidas gaseificadas. Também por questões econômicas é necessário produzir garrafas com a parede o mais fina possível. Para conseguir a maior resistência mecânica possível de um polímero, é necessário utilizá-lo na forma parcialmente cristalizada. A cristalização, se é benéfica para aumentar a resistência mecânica, é maléfica para a transparência, pois ao se cristalizar produz esferulitos que interagem com

a luz, espalhando-a e produzindo um sólido com coloração leitosa. Para ter-se um compromisso entre boa resistência mecânica e transparência, é necessário cristalizar o polímero, mas em níveis baixos o suficiente para não afetar a transparência. Isto só é possível mudando-se a cinética de cristalização do PET, reduzindo-se sua velocidade de cristalização e seu valor máximo. Para tanto, o PETG dito grau garrafa (o G advém do termo em inglês *glycol*) é um copolímero formado pela copolimerização em etapas do etileno glicol e ácido tereftálico, em que parte deste ácido (~2%) é substituída por ácido isoftálico. Tal mudança estrutural dificulta a cristalização, retardando-a o suficiente para que o grau máximo atingido durante o estiramento da preforma não ultrapasse 35%, o que produzirá um produto semicristalino, resistente e ainda transparente. Para a fiação, a transparência não é necessária e, portanto, é usado um polímero que se cristalize ao máximo (~60%), ou seja, o PET convencional.

6 – FATORES QUE ALTERAM A CRISTALINIDADE

A cristalinidade de uma dada massa polimérica é influenciada principalmente por três tipos de fatores: os estruturais, a presença de uma segunda molécula (ou fase) e as condições de processamento. Em todos os casos, quando a influência é no sentido de aumentar a ordem ou regularidade espacial da molécula e facilitar o empacotamento, tem-se um favorecimento para a formação de cristalitos e conseqüentemente a cristalinidade.

a) Fatores estruturais

Os fatores estruturais dizem respeito à estrutura química molecular, ou seja, quais átomos, quantos e como estão ligados no mero e que podem ser subdivididos em:

i) Linearidade da cadeia

Cadeias lineares facilitam o empacotamento, favorecendo a cristalinidade. Ramificações tendem a gerar volumes livres nas pontas das cadeias e dificuldade de empacotamento na região próxima da ligação da ramificação com a cadeia principal. Assim, o polietileno de alta densidade com cadeias lineares apresenta cristalinidade da ordem de ~90%, e o polietileno de baixa densidade com cadeias ramificadas só atinge valores da ordem de ~40%.

ii) Taticidade

Polímeros estereoregulares, por apresentarem uma ordem na disposição do grupo lateral e, portanto, com uma regularidade, tendem a apresentar cristalinidade. Polímeros atáticos normalmente são amorfos. O polipropileno isotático (PPi) tem da ordem de 50~80% de cristalinidade com excelentes propriedades físico-químicas e, portanto, encontrando boas aplicações comerciais. Por outro lado, o polipropileno atático (subproduto da polimerização comercial do PPi) é amorfo, de baixa massa molecular, com aspecto pastoso/ceroso.

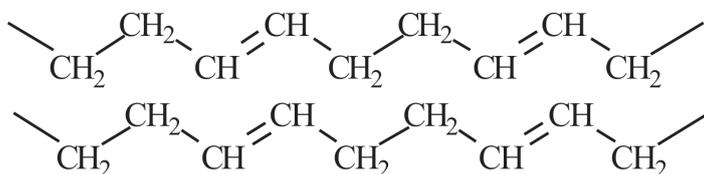
iii) Grupo lateral

A presença de grupos laterais na cadeia principal dificulta (chegando a impedir completamente) um empacotamento regular das cadeias, reduzindo a capacidade de cristalização. Comparando-se o efeito do volume dos grupos laterais em três polímeros:

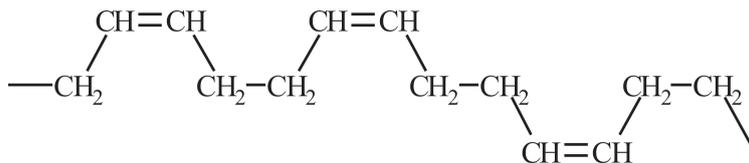
H para o PE, Cl para o PVC e fenila para o PS, temos que estes aumentam nesta ordem, refletindo nos valores nominais da porcentagem de cristalização de cada um, ou seja, 90% para o PE, 15% para PVC, sendo o PS totalmente amorfo. Este último caso se refere ao PS atático, que é o polímero normalmente comercializado. Por outro lado, se este for isotático ou sindiotático, apresentará cristalinidade.

iv) Configuração em torno de duplas ligações

Polímeros derivados de dienos com isomeria *trans* tendem a apresentar a cadeia polimérica com uma conformação próxima à zig-zag planar, quando a cadeia está estirada. Assim, borrachas *trans* podem, durante a deformação, sofrer o efeito de “cristalização sob tração”, pois as cadeias podem se empacotar de uma maneira organizada. Este efeito não é desejável, pois muda as propriedades da borracha, reduzindo sua elasticidade e flexibilidade. O mesmo efeito praticamente inexistente para polímeros derivados de dienos com isomeria *cis*, pois não é possível obter-se uma conformação regular (ela é do tipo enrodilhada), mantendo as características borrachosas mesmo para altas deformações. Assim, comercialmente, borrachas com alto teor de *cis* têm maior aceitação no mercado, pois praticamente não se cristalizam.



A configuração *trans* do polibutadieno, quando estendida sob tração, pode adquirir uma conformação muito próxima a do tipo zig-zag planar. Desta forma, quando estendida, é passível de cristalização.



Por outro lado, sua configuração *cis*, mesmo quando estendida sob tração, continua apresentando um arranjo irregular, não cristalizável.

v) Polaridade

A presença de polaridade na molécula não é uma obrigatoriedade para a cristalização (vide o PE que é apolar e altamente cristalino), mas, se estiver presente, vai facilitar a aproximação das cadeias (isto é, aumentar o empacotamento) e, portanto, gerar cristalinidade. O principal exemplo é o náilon, que apresenta polaridade na carbonila (CO), produzindo pontes de hidrogênio entre ela e o hidrogênio da amida da cadeia vizinha, aumentando as forças intermoleculares, gerando cristalinidade e, por conseguinte, aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m).

vi) Rigidez/flexibilidade da cadeia principal

Cadeias poliméricas rígidas facilitam o empacotamento, pois, mesmo estando no estado fundido (no qual não é possível haver cristalinidade), tendem a manter suas cadeias de certa forma paralelas entre si. Durante o resfriamento e a solidificação, as cadeias com certo grau de ordem prévio podem gerar um maior volume de cristalitos (isto é, uma maior porcentagem de cristalinidade). Por outro lado, cadeias flexíveis apresentam uma maior dificuldade de empacotamento regular/ordenado. Como exemplos, têm-se o poliéster saturado alifático (Polietileno adipato PEA) que possui a ligação -C-O- que dá flexibilidade à cadeia e é amorfo e o poliéster saturado aromático (PET, PBT) que apresentam o grupamento para-fenileno na cadeia principal dando rigidez e, portanto, gerando um polímero semicristalino.

vii) Copolimerização

O copolímero, por possuir dois meros diferentes na cadeia principal, tende a ter dificuldade de empacotamento e, portanto, apresenta baixa ou nenhuma cristalinidade. A borracha de EPDM (com concentração de etileno entre 20 e 80% w/w), apesar de conter meros que individualmente produzem homopolímeros semicristalinos (PE e PP), é amorfa, pois o tipo de conformação de cristalização em cada comonômero é diferente, sendo zig-zag planar para o polietileno e helicoidal para o polipropileno. No caso da borracha SBR, a ausência de cristalinidade é mais simples de ser prevista, pois os comonômeros, quando homopolimerizados, já produzem homopolímeros amorfos (PS e PB).

b) Fatores externos

Vários fatores externos à cadeia polimérica também podem afetar a cristalização de um polímero. Suas cadeias poliméricas podem estar em contato com outra molécula diferente, seja uma impureza, um aditivo, outra cadeia polimérica de uma segunda fase ou ainda a superfície de outro cristal. Nestes casos, se houver alguma interação entre as cadeias poliméricas e o meio externo, isto refletirá na cristalinidade final.

i) Impurezas ou aditivos

Normalmente estas moléculas são substâncias estranhas ao polímero que se alojam entre as cadeias, dificultando o empacotamento e, portanto, reduzindo a porcentagem de cristalinidade. Plastificantes quando adicionados ao PVC reduzem a cristalinidade nominal de 15% para zero, mesmo para baixas concentrações (o PPVC, PVC plastificado é amorfo). Nesta classe não se encaixam os agentes nucleantes que, ao contrário do exposto acima, facilitam a cristalização aumentando sua taxa de cristalização (por exemplo, sorbitol).

ii) Segunda fase

Normalmente a presença de outras cadeias poliméricas de uma segunda fase não altera a cristalinidade do polímero que compõe a matriz, a não ser nos casos em que a estrutura química (ou parte dela) é semelhante, quando então pode haver uma facilitação da cristalização expressa em um aumento na taxa de cristalização. A adição de elastômero do tipo etileno-propileno (EPR) para a tenacificação de polipropileno aumenta a tem-

peratura de cristalização do PP, fato que não ocorre quando se usa elastômero do tipo etileno-octeno (C_2-C_8). No primeiro caso existe interação devido à semelhança química entre as seqüências propilênicas presentes nos dois polímeros.

7 – CÉLULAS UNITÁRIAS DE ALGUNS POLÍMEROS

Para uma melhor visualização da cristalinidade, ou seja, do arranjo ordenado das cadeias poliméricas no cristalito, apresenta-se a seguir as células unitárias e, parâmetros de rede de alguns polímeros selecionados pela sua importância não só teórica, mas também comercial.

a) Polietileno (PE)

A célula unitária do polietileno, mostrada na Figura 4.9, é ortorrômbica (paralelepípedo) com parâmetros de rede como apresentados abaixo (as constantes a e b são dependentes da temperatura).

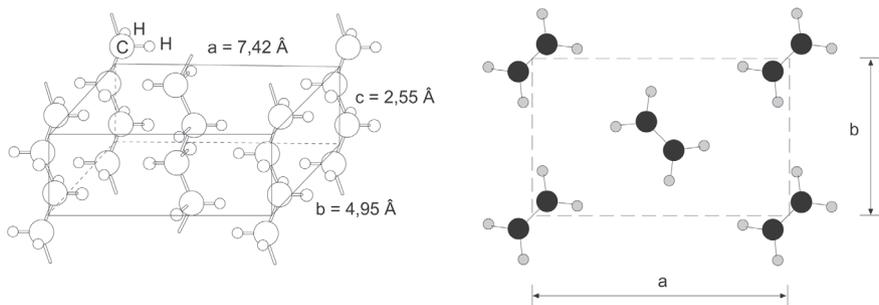


Figura 4.9 – Vista em perspectiva e de planta da célula unitária do polietileno

b) Polipropileno (PP)

O polipropileno isotático apresenta uma célula monoclinica com os seguintes parâmetros de rede:

$$a = 6,65 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 20,96 \pm 0,15 \text{ \AA}$$

$$c = 6,50 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad \alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 99^\circ 20'$$

A Figura 4.10 mostra uma visão ao longo do eixo c , isto é, o eixo da cadeia principal. As flechas indicam o sentido de rotação da hélice, e os números a altura parcial do átomo de carbono contado a partir do plano basal.

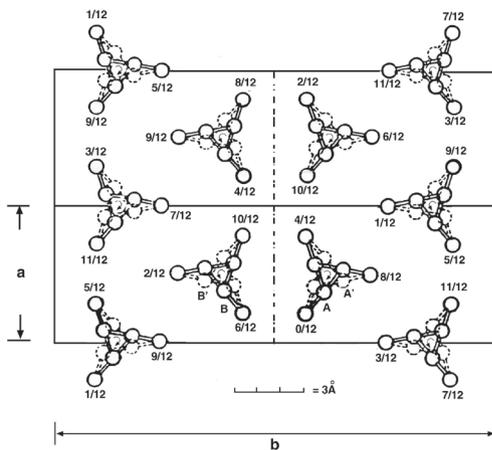


Figura 4.10 – Projção da célula cristalina do polipropileno vista ao longo do eixo c (eixo da cadeia principal)

c) Polihexametileno adipamida (náilon 6,6)

O náilon 6,6 pode se apresentar em pelo menos três formas cristalográficas distintas. Na temperatura ambiente são estáveis as formas α e β , ambas triclinicas. A Figura 4.11 mostra a célula unitária da forma α . A forma γ somente aparece a altas temperaturas e ainda não está bem definida. Os parâmetros de rede das formas α e β são:

Forma α		Forma β	
$a = 4,9 \text{ \AA}$	$\alpha = 48,5^\circ$	$a = 4,9 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 5,4 \text{ \AA}$	$\beta = 77^\circ$	$b = 8,0 \text{ \AA}$	$\beta = 77^\circ$
$c = 17,2 \text{ \AA}$	$\gamma = 63,5^\circ$	$c = 17,2 \text{ \AA}$	$\gamma = 67^\circ$

A ponte de hidrogênio, formada entre os grupos $-\text{NH}$ e $-\text{C}=\text{O}$, gera fortes ligações secundárias, resultando em camadas de segmentos de moléculas onde as forças de ligação dentro de cada camada são maiores que entre as camadas.

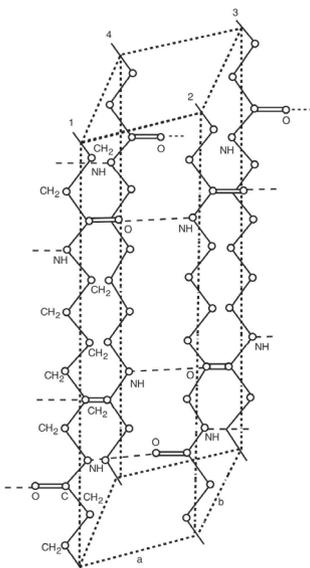


Figura 4.11 – Célula unitária do náilon 6,6 (Forma α)

d) Polietileno tereftalato (PET)

A célula unitária do PET, mostrada na Figura 4.12, é triclinica, com os seguintes parâmetros de rede:

$a = 4,56 \text{ \AA}$	$\alpha = 98,5^\circ$
$b = 5,94 \text{ \AA}$	$\beta = 118^\circ$
$c = 10,75 \text{ \AA}$	$\gamma = 112^\circ$

Para permitir maior empacotamento, o grupamento do ácido tereftálico faz um pequeno ângulo com o eixo da cadeia polimérica.

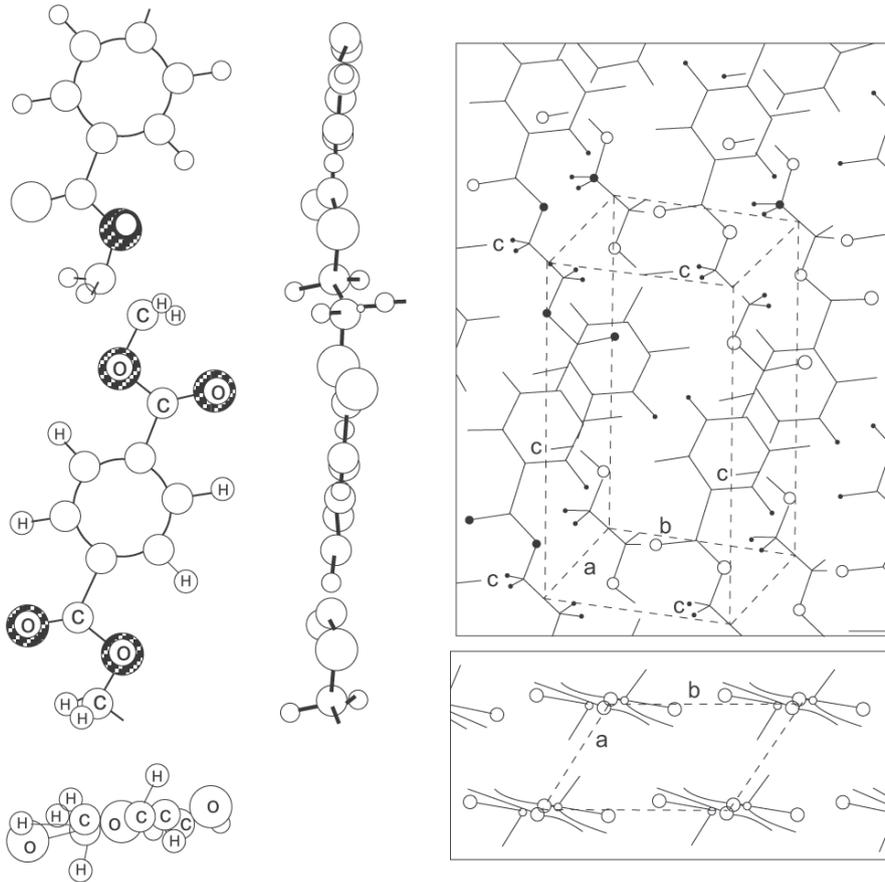


Figura 4.12 – Conformação da molécula de PET na fase cristalina e na sua célula unitária

8 – EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1- Discutir a(s) diferença(s) entre os dois modelos de cristalização miscela franjada e lamelas.

2- Discutir a importância do grau de cristalinidade nas propriedades de um polímero.

3- Analisar o grau de precisão que se consegue ao se determinar experimentalmente o grau de cristalinidade de um polímero.

4- Partindo-se da célula unitária de vários polímeros semi-cristalinos calcular a densidade da sua fase cristalina e comparar com os valores conhecidos.

5- A partir dos valores conhecidos do grau de cristalinidade de uma série de polímeros semi-cristalinos tentar classificar em ordem decrescente de importância os vários fatores estruturais que estão atuando nos polímeros considerados.