Capítulo 2

Polímeros: Introdução e conceitos fundamentais

2.1
Classificação dos polímeros

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

Segundo suas características tecnológicas os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos.

Os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuir ligações químicas fracas (van der Waals) entre as cadeias que, assim, podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia. Dessa forma, quando aquecidos, suas ligações são quebradas permitindo uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas umas em relação às outras. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a esses materiais sua característica fundamental: a de serem recicláveis. O comportamento desses polímeros frente à ação de solventes também pode ser explicado pelas ligações existentes entre as cadeias, e é possível porque as moléculas do solvente são capazes de romper essas ligações.

Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos (*thermosets)*. Pelo menos a última fase de produção deve ser feita simultaneamente com a modelagem do objeto desejado, pois uma vez prontos, esses polímeros não podem ser novamente amolecidos pelo calor. Ligações químicas primárias (covalentes) são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que usualmente levam também ao rompimento das ligações que constituem as cadeias poliméricas (com a conseqüente

degradação - queima - do polímero), logo, são polímeros de reciclagem complicada.

De acordo com o comportamento mecânico os polímeros são divididos em três grupos: elastômeros, plásticos (rígidos e flexíveis), e fibras.

Borracha, ou elastômero, é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. A estrutura molecular é similar à do termorrígido mas, neste caso, há menor número de ligações entre as cadeias, o que previne o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra (o que resultaria em uma deformação permanente do material) mas permite sua movimentação, o que confere flexibilidade. Pela forma análoga aos termorrígidos, também são infusíveis, mas existem as borrachas termoplásticas, que são compostos de partículas de borracha em matriz termoplástica, tendo a característica de flexibilidade com a possibilidade de moldagem e reciclagem.

O termo plástico vem do grego, e significa "adequado à moldagem". Plásticos são materiais que contém, como componente principal, um polímero orgânico sintético e, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, em alguns estágios a de seu processamento, tornam-se fluídos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Esse ingrediente polimérico é chamado de resina sintética[1]. Plásticos rígidos são os que à temperatura ambiente suportam um alto grau de tensão, isto é, são resistentes quando se tenta puxá-los ou esticá-los, mas, ao contrário dos elastômeros, não experimentam muita deformação antes de se romperem. Já os plásticos flexíveis não resistem tanto à deformação quanto os rígidos e por isso são mais resistentes à ruptura. A diferença básica entre eles é que para romper um plástico rígido se faz necessária muita tensão, mas não muita energia (são plásticos rígidos mas frágeis), ao passo que plásticos flexíveis, apesar de sofrerem ruptura a uma tensão menor, absorvem mais energia - que é dissipada com sua deformação - precisando então, de mais energia que os plásticos rígidos para serem rompidos (são plásticos menos rígidos e menos frágeis).

[1] Resina é uma substância amorfa ou uma mistura, de peso molecular intermediário ou alto, insolúvel em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos, e que, a temperatura ambiente, é sólido ou líquido muito viscoso, que amolece gradualmente por aquecimentos. Todas as resinas naturais são solúveis e fusíveis, e todos os polímeros sintéticos que obedecem as condições acima são também chamados de resinas sintéticas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

A fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, e é composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Possuem uma grande resistência à tensão, somente na direção em que estão orientadas, mas apresentam uma resistência à compressão muito baixa, ou seja, são fracas quando amassadas ou comprimidas

2.2
Propriedades térmicas: Temperatura de transição vítrea (Tg), Temperatura de fusão cristalina (Tm)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

Estruturalmente a diferença entre as transições térmicas de um polímero semicristalino está associada a restrições nos grau de liberdades translacionais, rotacionais e vibracionais. À medida que a temperatura diminui restringe-se o conteúdo energético e assim os movimentos moleculares.

A cristalização acontecerá a partir de um valor mínimo de energia conformacional (se existir a simetria necessária para ordenamento espacial). Se a região de fase não cumpre os requerimentos de simetria, não ocorre cristalização. A diminuição mais acentuada da temperatura restringe ao máximo o movimento conformacional impedindo o movimento dos segmentos de cadeia, (as conformações estão separadas por barreiras de energia rotacional). Assim, ao descer a energia as mudanças se tornam mais lentas e as cadeias perdem sua flexibilidade até atingir um estado de "congelamento", estado vítreo, das mudanças conformacionais, esta fronteira é caracterizada pela temperatura denominada de transição vítrea (Tg). A temperatura inferiores não se apreciam variações na fração de espaços disponíveis e conseqüentemente a fração de volume livre permanece constante, apenas os processos de relação secundários[2] ocorrem.

2 Movimentações pequenas que envolvam grupos contíguos ao longo da cadeia principal ou de grupos substituintes

A natureza da cristalinidade em polímeros esta relacionada com a configuração e a conformação das cadeias poliméricas. A configuração de uma cadeia polimérica descreve os arranjos moleculares espaciais fixados por ligações químicas intramoleculares (primárias, fortes). Portanto, para que haja mudança na configuração é necessário quebrar ligações químicas primárias normalmente degradando o polímero. Assim a configuração de um dado polímero é definida durante a sua polimerização, não podendo ser alterada posteriormente. Por outro lado a conformação descreve os arranjos geométricos espaciais que a cadeia polimérica adquire e que podem ser mudados através de rotações das ligações simples C - C, sendo portanto reversíveis. Esta rotação deve somente respeitar a geometria tetraédrica do carbono (mantendo-se o ângulo de ligação que para C -C - C é 109º28'), assim como a distância de ligação entre os átomos (ex: 1,54 Å para a ligação C -C e de 1,1 Å para a ligação C - H).

Associada a fase cristalina existem dois parâmetros térmicos denominados Temperatura de Cristalização (Tc) e Temperatura de Fusão (Tm). Em particular a Tm é a temperatura na qual as cadeias poliméricas saem de sua estrutura cristalina se tornando um líquido sem ordem estabelecida.

Estas grandezas podem ser determinadas por diversas técnicas tais como medidas de volume (dilatometria), calor específico (calorimetria) e propriedades mecânicas, particularmente a Tg mediante o módulo de Young num teste oscilatório de tração *versus* temperatura (DMA - Análise Mecânico Dinâmico).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

2.3
Modificação física de polímeros: misturas poliméricas

O processo de mistura permite melhorar determinada(s) propriedade(s) do plástico, com o mínimo de ou nenhuma perda das demais propriedades. As principais propriedades que, geralmente, se desejam melhorar com o processo de misturam são: resistência ao impacto, resistência térmica, resistência química e resistência ao envelhecimento [18].

De maneira geral, misturas poliméricas são definidas como a combinação de duas fases distintas, ou seja, a combinação de dois ou mais polímeros sem

haver ligação química (tipo ligações covalentes) entre as fases [18,19,20]. As misturas podem ser classificadas como miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.

Em misturas miscíveis a dispersão das fases ocorre em seu grau máximo, e a interação entre elas ocorre a nível molecular; por outro lado, em misturas imiscíveis, a dispersão é mais grosseira e a interação ocorre em nível de interface [21]. Do ponto de vista microscópico, a miscibilidade pode ser discutida pela morfologia apresentada pelas moléculas dos polímeros. A miscibilidade total ocorre quando há interação a nível molecular, apresentando uma fase única e uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Esse tipo de miscibilidade dificilmente ocorre.

As misturas parcialmente miscíveis apresentam T_g com valores intermediários aos dos componentes isolados.

Uma mistura imiscível apresenta duas fases bem distintas, com T_g próximas às dos componentes isolados, a interação é a nível interfacial.

A compatibilidade do ponto de vista morfológico pode ser entendida como o grau de heterogeneidade de uma mistura ou quão finamente disperso está um polímero em outro. Este critério, no entanto, é falho, pois dependendo das condições de mistura, polímeros termodinamicamente miscíveis podem formar sistemas heterogêneos.

Do ponto de vista tecnológico, mistura compatível é aquela que leva à melhoria das propriedades estudadas. Assim, uma mistura compatível pode ser imiscível, e uma mistura miscível pode ser incompatível.

Para misturas miscíveis e parcialmente miscíveis, as propriedades do material dependem da magnitude da força de adesão na interface. Esta força, por sua vez, depende da morfologia da dispersão e da interdifusão das fases [22,23]. A dispersão fina geralmente melhora as propriedades mecânicas das misturas, pois confere maior área de contato entre as fases aumentando a magnitude das interações. O grau de dispersão depende da processabilidade - tempo, velocidade, temperatura da mistura mecânica e tensão interfacial entre os componentes.

A compatibilidade e miscibilidade em blendas pode ser estudada por calorimetria diferencial exploratória (DSC), a partir da T_g (temperatura de transição vítrea) e da T_m (temperatura de fusão cristalina), quando houver, do material polimérico. Misturas miscíveis apresentam transições/picos bem

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

definidas, enquanto misturas imiscíveis mostram transições separadas. No caso de misturas intermediárias, em casos limites de miscibilidade, observam-se transições largas.

Além de fatores de compatibilidade, que dão origem à separação de fases, há também os fatores termodinâmicos que dificultam a formação das blendas. A termodinâmica de formação de blendas deve obedecer à relação da Energia livre de Gibbs (equação 2.1) que diz que a energia livre de um processo (ΔG) é determinada tanto pela mudança na entalpia (ΔH) quanto na entropia (ΔS).

$$- \Delta G = - \Delta H + T\Delta S \qquad (2.1)$$

Ou seja, à temperatura constate, deverá ocorrer uma diminuição da entropia[3] ou um aumento significativo da entalpia para que o processo ocorra. Portanto, para que os polímeros-componentes se misturem é preciso que eles apresentem maior desordem ou tenham menor energia quando misturados que quando separados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

2.4
Acetato de Celulose (AC)

O acetato de celulose é matéria-prima abundante que permite o desenvolvimento de materiais recicláveis. Quando biodegradado ou incinerado, esse material libera CO_2 para a atmosfera. É um polímero termoplástico essencialmente rigido com alguma flexibidade devido às pontes de hidrogênio originadas pelos grupos hidroxila existentes na estrutura.

Sua história começou em 1985, quando Paul Schutzenberger o preparou pela primeira vez; mas apenas nove anos depois, em 1894, Charles Cross e Edward Bevan criaram um método de preparação do polímero. Dez anos depois,

[3] Apesar de parecer entranho falar em diminuição de entropia, não há violação de nenhum princípio da termodinâmica nesse caso, pois o sistema em questão é um sistema aberto. Em um sistema fechado maior, que englobe esse subsistema aberto, está ocorrendo aumento da entropia.

com a descoberta de que acetato de celulose se dissolve em acetona, os irmãos Camille e Henri Dreyfus começaram a fabricar filmes e *lacquers* do polímero que foram usados durante a primeira guerra mundial para reforçar deixar à prova de água os tecidos que cobriam as asas dos aviões.

O acetato de celulose é produzido industrialmente a partir da reação da celulose e ácido acético (acetilação da celulose) na qual se dá a substituição de um ou mais dos três radicais hidroxila da celulose pelo radical acetil do ácido acético. Nesse trabalho foi usado o acetato de celulose no qual 2,5 das hidroxilas foram substituídas (celulose 2,5 acetato). A figura 2.1 mostra as fórmulas da celulose com suas hidroxilas e do ácido acético e a figura 2.2 mostra o diacetato de celulose.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

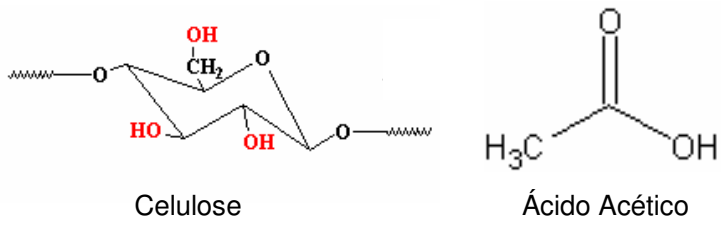

Figura 2.1: Monômero da celulose, com as hidroxilas a serem substituidas e monômero do ácido acético

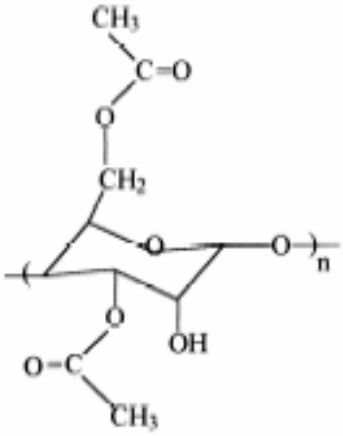

Figura 2.2 Monômero do di-acetato de celulose

2.5
Polihidroxialcanoato de cadeia média (PHAmcl)

Biomateriais são produtos naturais sintetizados e catabolisados por diferentes organismos sob as mais diversas condições ambientais. Dependendo da origem microbiana os biomateriais possuem diferentes composições de monômeros, estrutura macromolecular e diferentes propriedades físicas. A maioria dos biomateriais é biodegradável (pode ser assimilados por várias espécies) e biocompatível (não produz efeito tóxico), características que os fazem extremamente interessantes sob o ponto de vista biotecnológico.

A primeira apararição comercial de um produto obtido a partir de PHA's, foi uma garrafa biodegradável para xampu de uma companhia alemã de cosméticos lançado em 1990 consistindo de um copolímero de P3HB-co-3HV.

Os PHA's são uma família de poliésteres compostos por diferentes unidades monoméricas e sintetizados por numerosos microrganismos como material de reserva de energia. [24,25] Dentre as suas características, as mais importantes são a hidrofobicidade e elevada estabilidade hidrolítica, que os diferencia de plásticos biodegradáveis solúveis em água, como o polivinílico. Biocompatibilidade e atoxidade são algumas outras características apresentadas pelos PHA's.

Os diferentes PHA's são caracterizados pelo tamanho da cadeia, tipo do grupo funcional e pelo grau de ligações insaturadas. Um alto grau de insaturação aumenta as propriedades elastoméricas do polímero e diferentes grupos funcionais mudam suas propriedades físicas e químicas. Eles são divididos em três grandes grupos: PHA's de cadeia curta (PHAscl – *short chain length*), de cadeia média (PHAmcl – *medium chain length*) e PHA's de cadeia longa (PHAlcl – *long chain length*). O PHA estudado neste trabalho é de cadeia média com diferentes tipos de cadeias conforme ilustrado na figura a seguir:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB

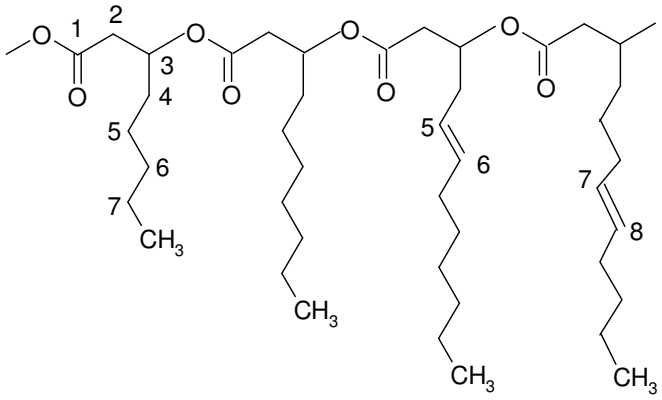

Figura 2.3: PHAmcl

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312428/CB