

Sumário 12 - Polímeros

Definição

- Peso Molecular médio
- Temperatura de transição vítrea

Mecanismos de polimerização

- Poliadição
- Policondensação

Propriedades dos polímeros

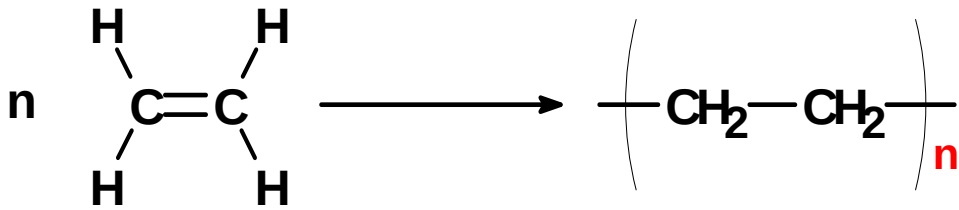
- Efeito das forças intermoleculares
- Efeito da estrutura

Modificação das Propriedades

- Reticulação (redes tridimensionais)
- Ligações cruzadas, resinas

Exemplos e aplicações

DEFINIÇÕES



Etileno

Polietileno

Monómero

Polímero

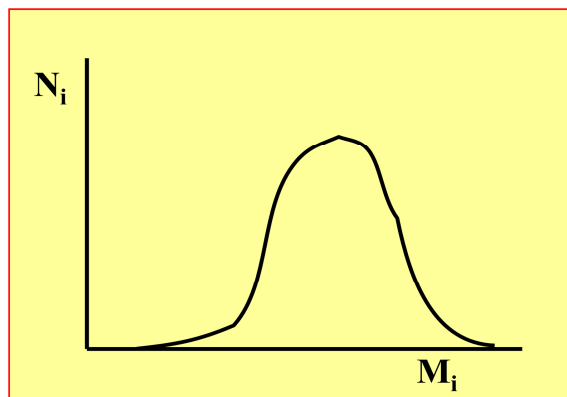
GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

número total de **unidades repetitivas (monómeros)**, incluindo os grupos terminais (= $n+2$)

PESO MOLECULAR MÉDIO

(distribuição de pesos moleculares)

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i$$

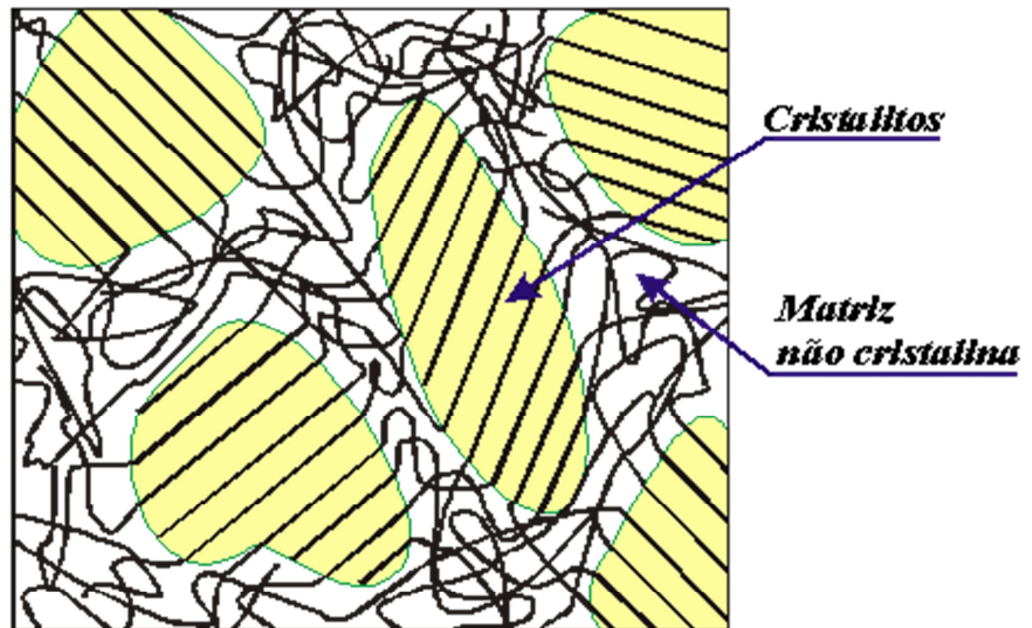


N_i – número de moléculas com massa M_i

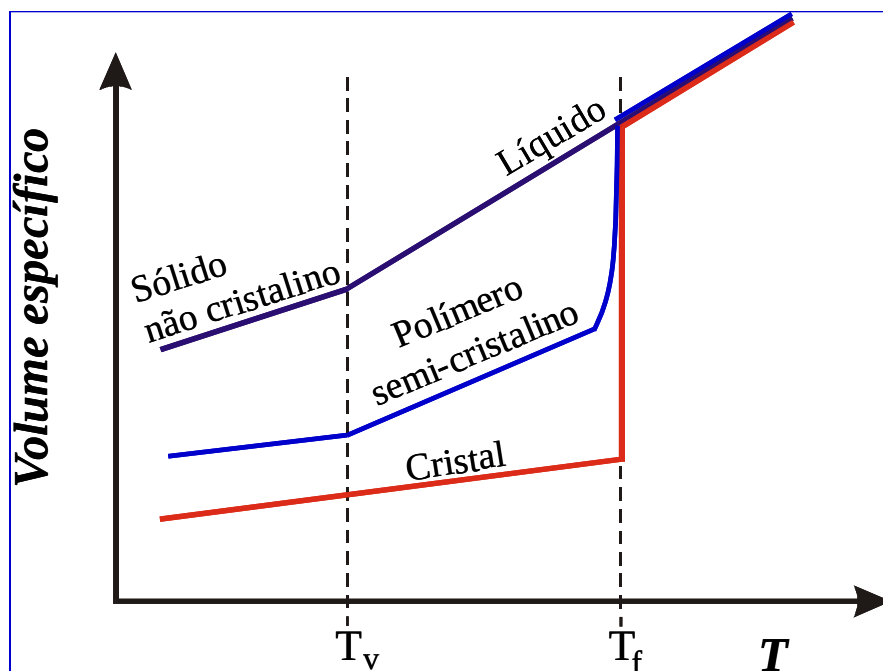
$x_i = N_i/N$ - fracção de moléculas com massa M_i

$\overline{M}_n$ - peso molecular médio (média numérica)

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, T_v



Organização de macromoléculas num sólido semicristalino.

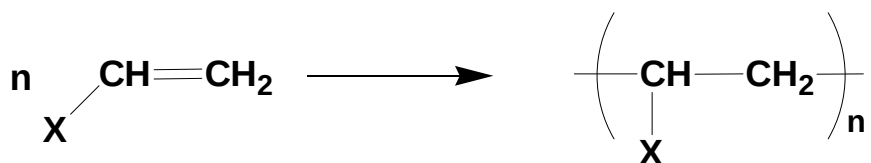


Variação do volume específico molar de um sólido com a temperatura: **cristalino**, amorfo, **semicristalino**.

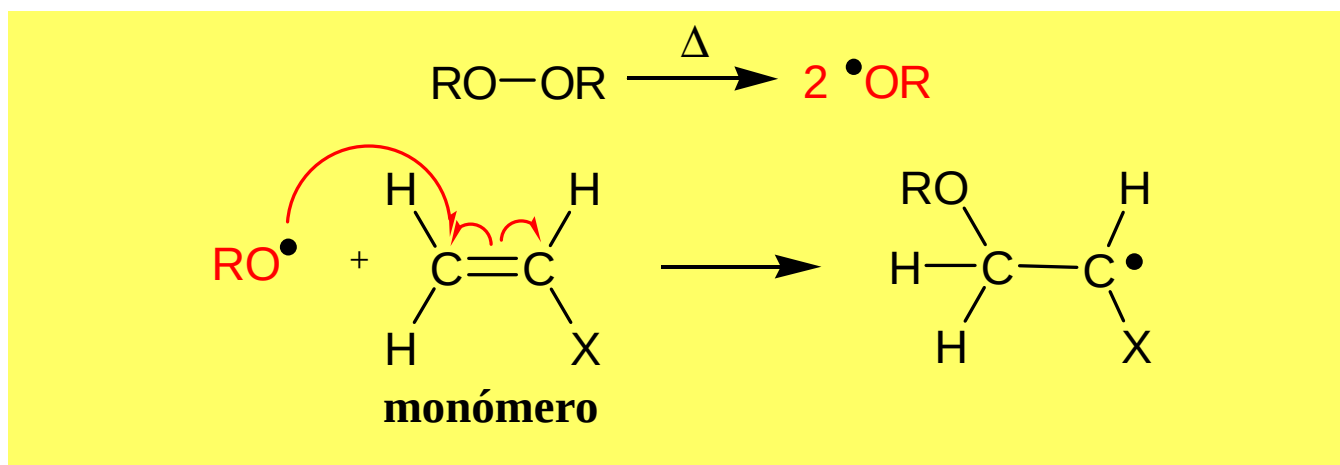
MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

POLIADIÇÃO

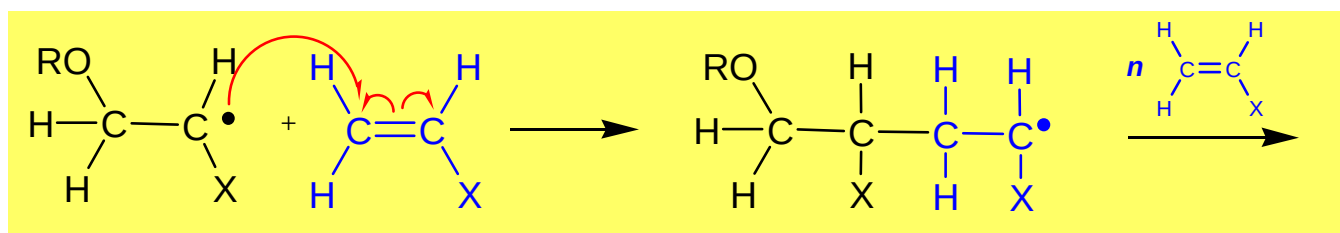
Massa do polímero = Massa dos reagentes



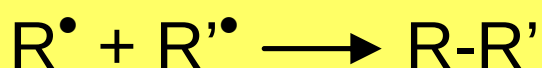
INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO

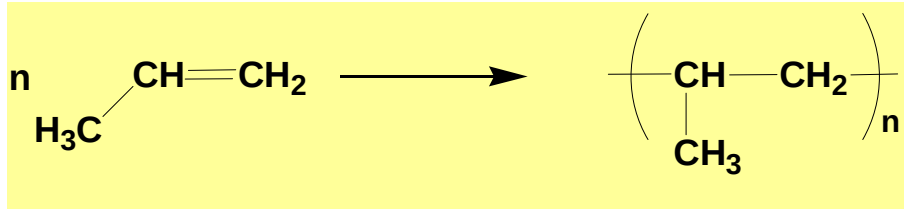


TERMINAÇÃO

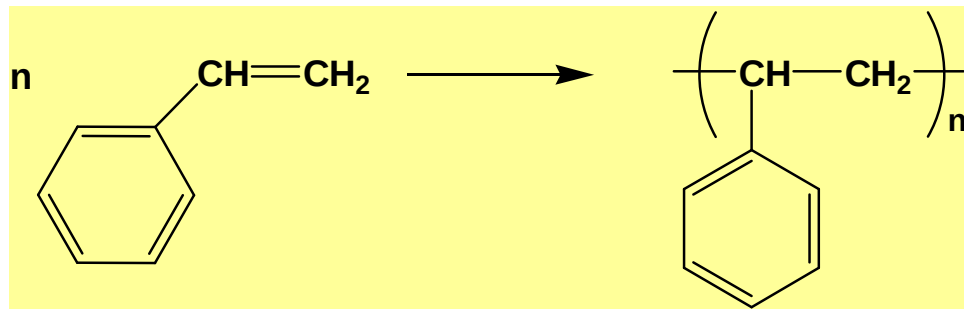


HOMOPOLÍMEROS DE ADIÇÃO

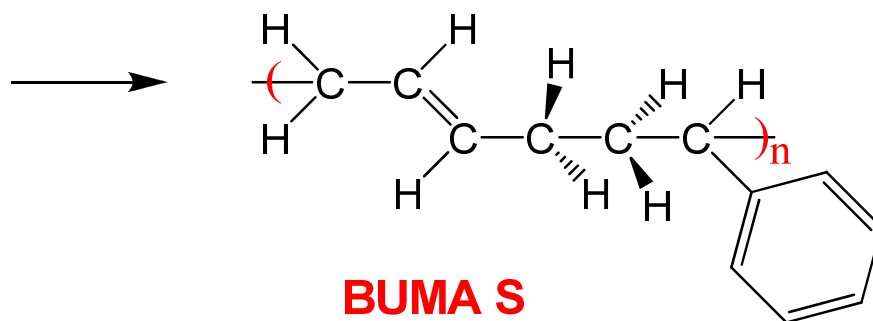
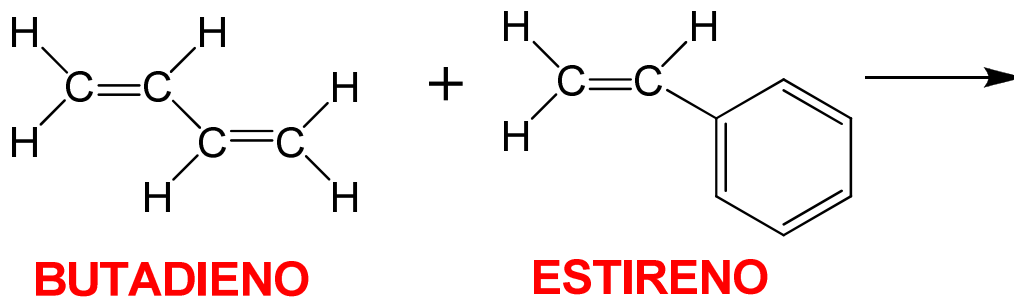
POLIPROPILENO



POLIESTIRENO



COPOLÍMEROS DE ADIÇÃO



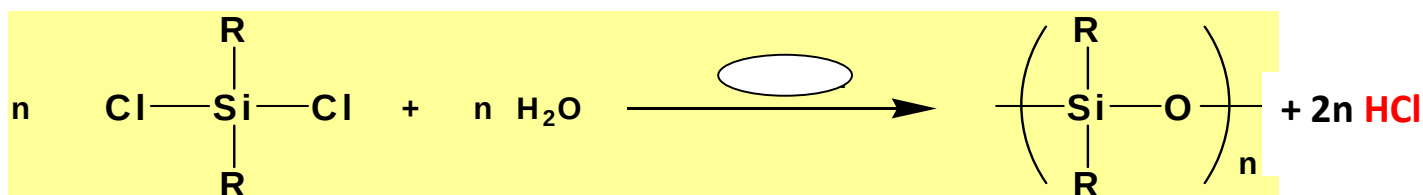
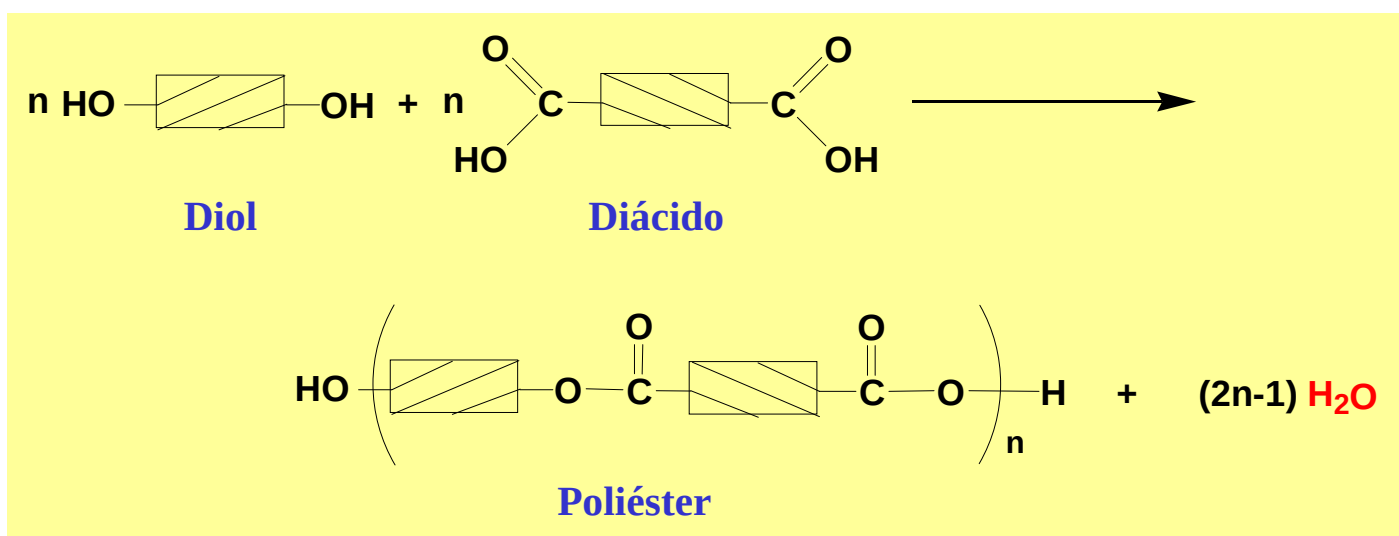
A LIGAÇÃO DUPLA PERMITE INTRODUIZIR “**CROSS-LINKS**”

POLICONDENSAÇÃO

Polimerização por Passos

Massa do polímero > Massa dos reagentes

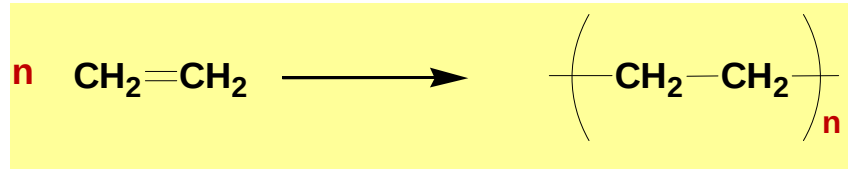
Formação de sub-produtos



Há eliminação de moléculas pequenas: H₂O, ROH, HCl, ...

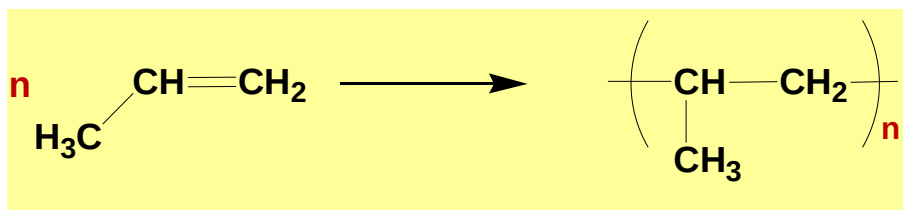
POLÍMEROS DE ADIÇÃO E APLICAÇÕES

POLIETILENO



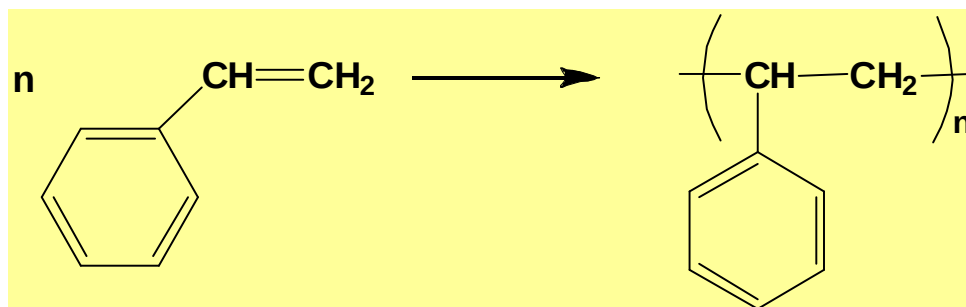
- Isolador eléctrico
- Tubagens
- Empacotamento (filmes)
- Sacos
- Agricultura (cobertura de estufas)

POLIPROPILENO



- Fibras (cordoaria, carpetes)
- Empacotamento (filmes e semi-rígidos)
- Tubagens

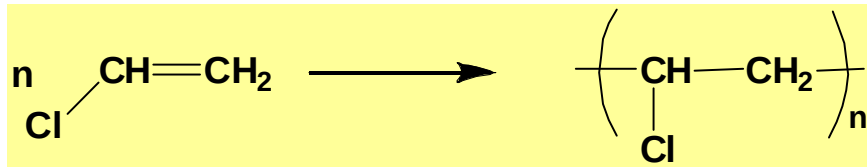
POLIESTIRENO



8- Plástico de uso geral

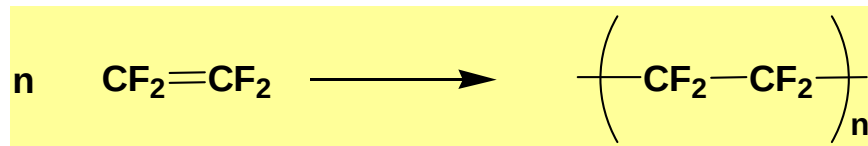
- Isolador térmico
- Empacotamento de artigos frágeis
- Plástico de engenharia (*sindiotático*)

POLI(CLORETO DE VINILO)



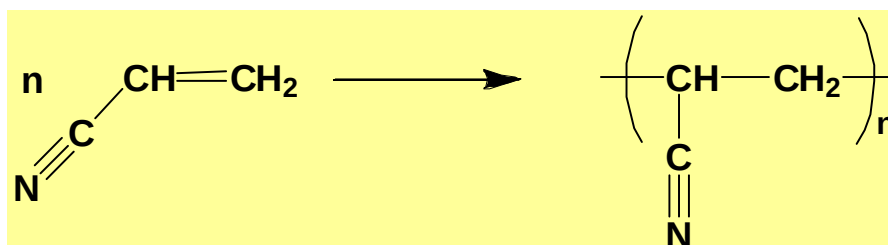
- Tubagens
- Chão
- Empacotamento (garrafas, “tupperware”, etc.)
- Mangueiras, impermeáveis, capas de assentos

POLI(TETRAFLUORETILENO) TEFLON



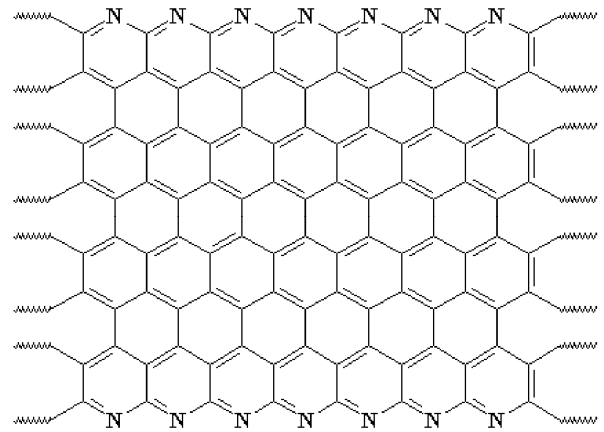
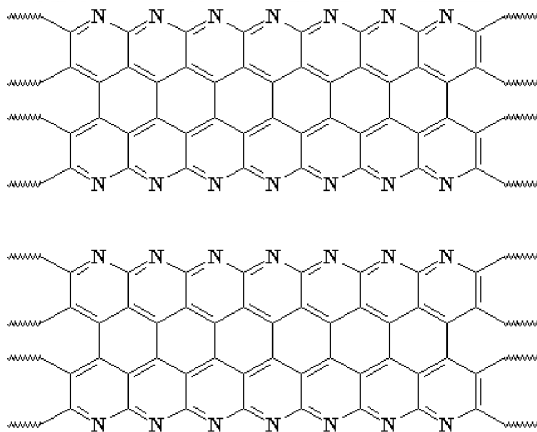
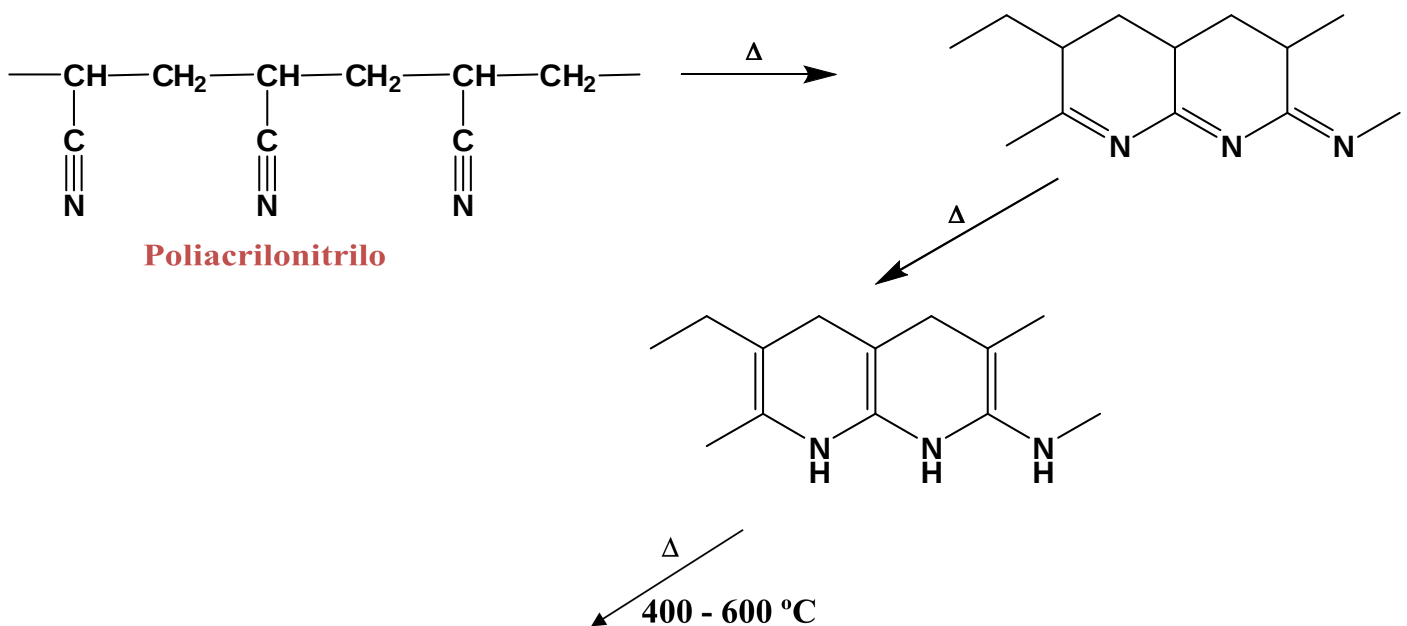
- Não dissolve em solventes orgânicos
- Termicamente estável
- Utensílios de cozinha (não colante)
- Revestimentos de frigideira
- Impermeabilizantes

POLI(ACRILONITRILO)



- Fibras acrílicas (Orlon)
- Insolúvel na maior parte dos solventes
- Precursor das fibras de carbono

FIBRAS DE CARBONO



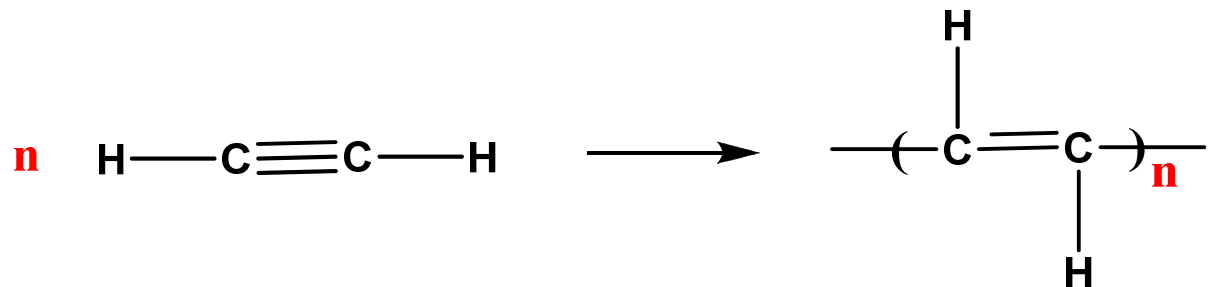
Fibra de carbono

- Materiais estruturalmente duros
- Condutores eléctricos

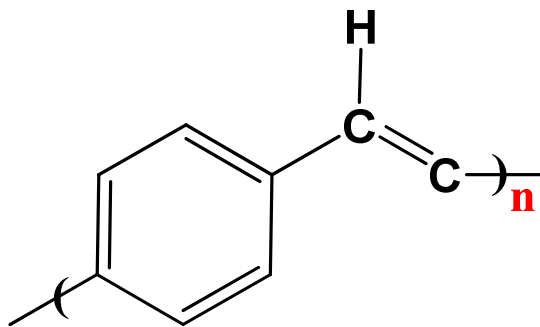
POLÍMEROS CONJUGADOS SEMICONDUCTORES

OPTOELECTRÓNICA

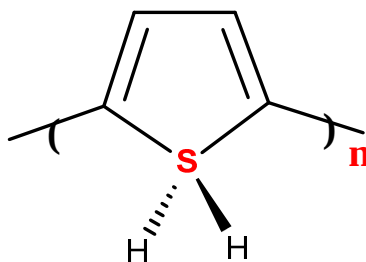
POLIVINILENO



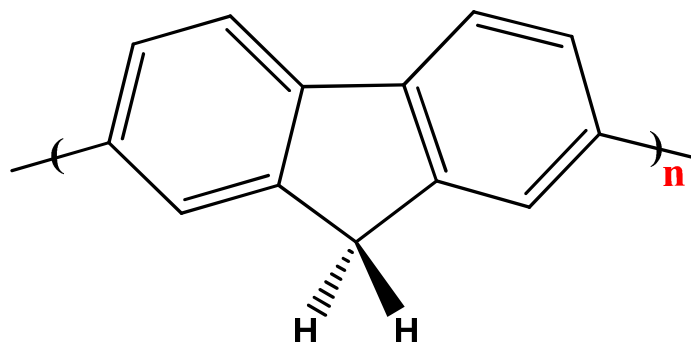
POLIFENILENOVINILENO



POLITIOFENO



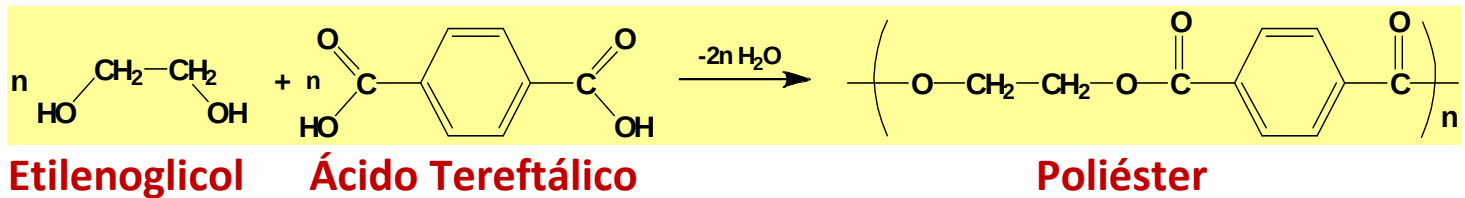
POLIFLUORENO



POLÍMEROS DE CONDENSAÇÃO E APLICAÇÕES

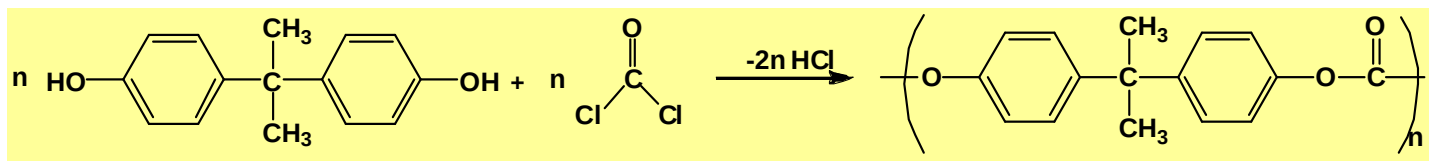
POLIÉSTERES

POLI(ETILENO TEREF TALATO)



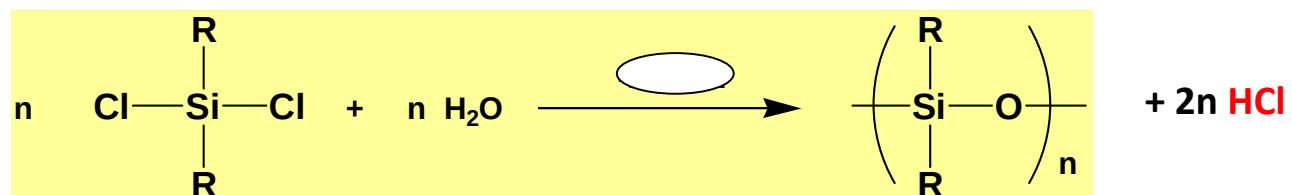
- Principal polímero dos poliésteres (fibras têxteis)
- Garrafas de refrigerantes
- Plástico de engenharia (construção de moldes)

POLICARBONATOS



- Fabrico de lentes orgânicas
- Vidro de segurança
- Contentores de bebidas

POLI(SILOXANOS) (Silicones)



R= - alquilo

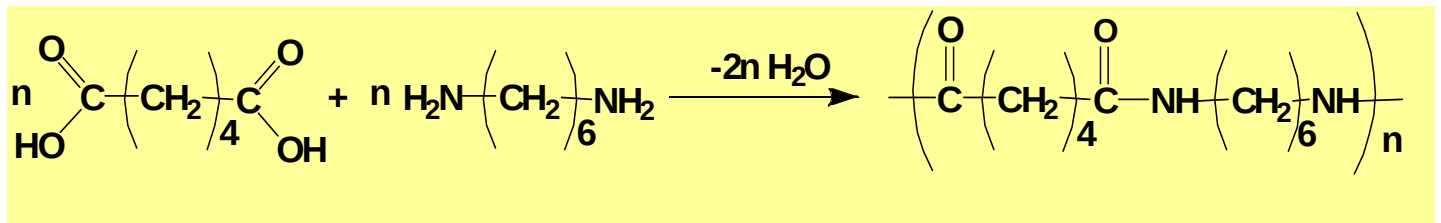
- cianoalquilo
- perfluoralquilo
- fenilo

- Borrachas (-30 a 200°C) (alto peso molecular)
- Óleos (baixo peso molecular)

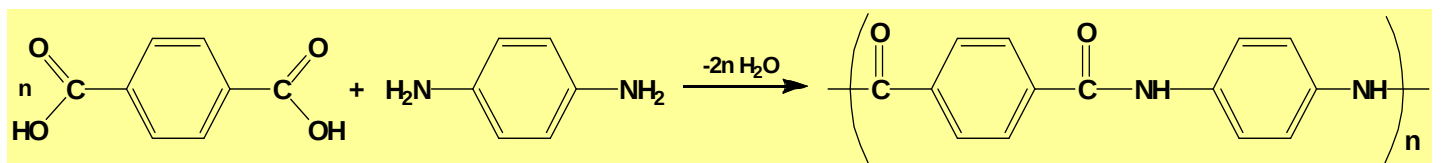
POLIAMIDAS



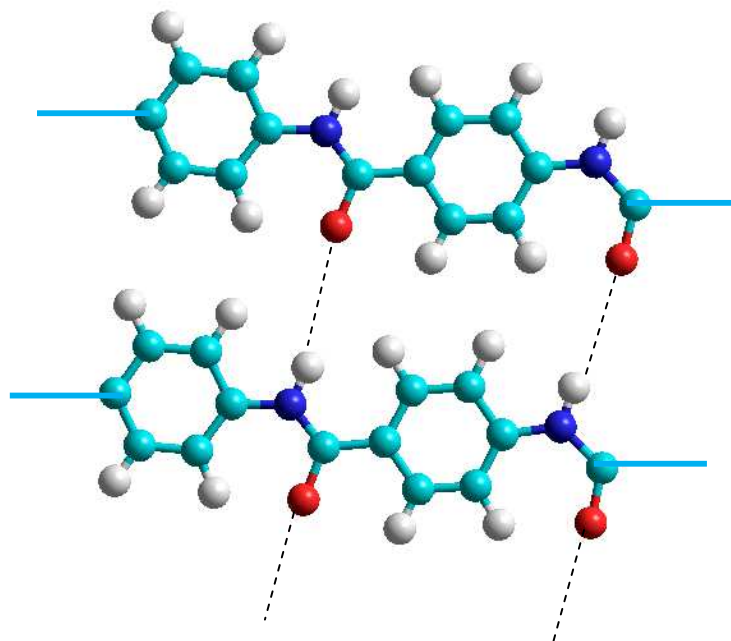
NYLON 66



KEVLAR



- Fibras resistentes



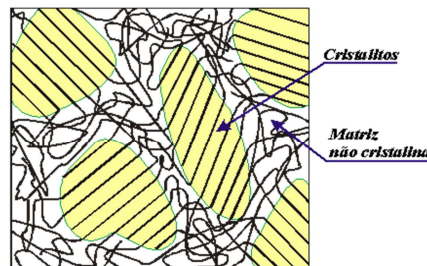
Kevlar

PROPRIEDADES dos POLÍMEROS

DEPENDEM: FORÇAS INTERMOLECULARES E ESTRUTURA DO POLÍMERO

1. Polímeros cristalinos ou Semi-cristalinos

PERCENTAGEM DE CRISTALITOS ELEVADA

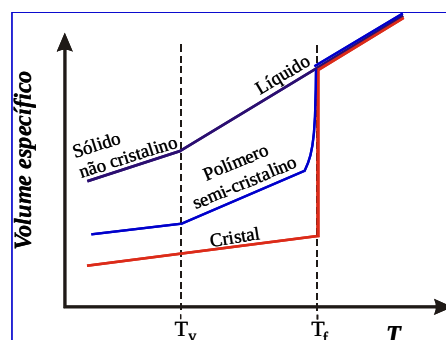


Caracterizam-se por uma temperatura de fusão – T_f

2. Polímeros amorfos

PERCENTAGEM DE CRISTALITOS BAIXA

Caracterizam-se por uma temperatura de transição vítrea- T_v



Elastómeros: $T_v < T_{\text{ambiente}}$

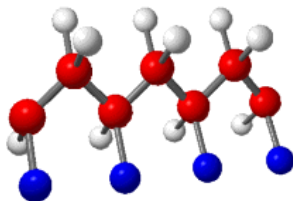
Termoplásticos: $T_v > T_{\text{ambiente}}$

Polímeros cristalinos ou Semi-cristalinos

1. Estruturas estereo-regulares



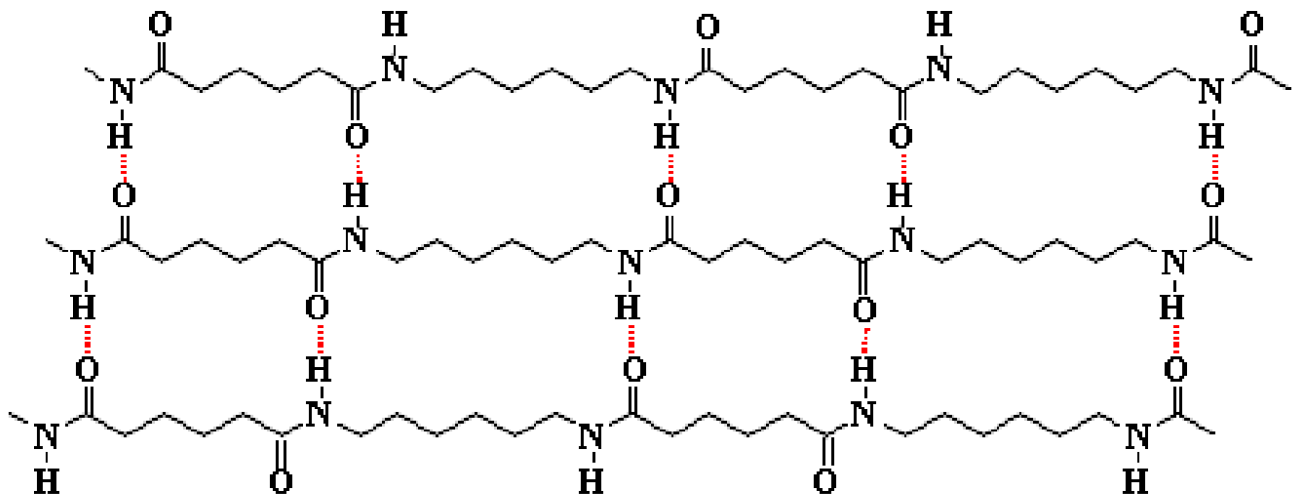
sindiotático



isotático

2. Forças intermoleculares direccionais

Keesom e Ligação de Hidrogénio



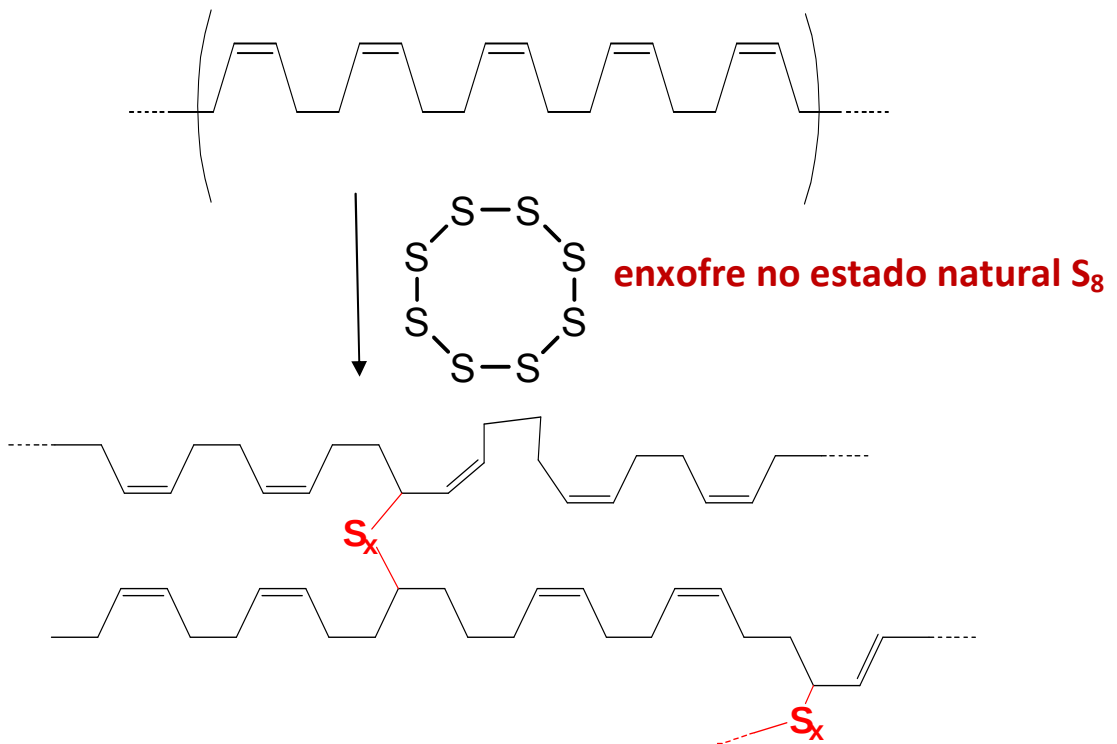
Poliamida (Nylon 6,6)

MODIFICAÇÃO DE PROPRIEDADES

RETICULAÇÃO

(formação de redes tridimensionais)

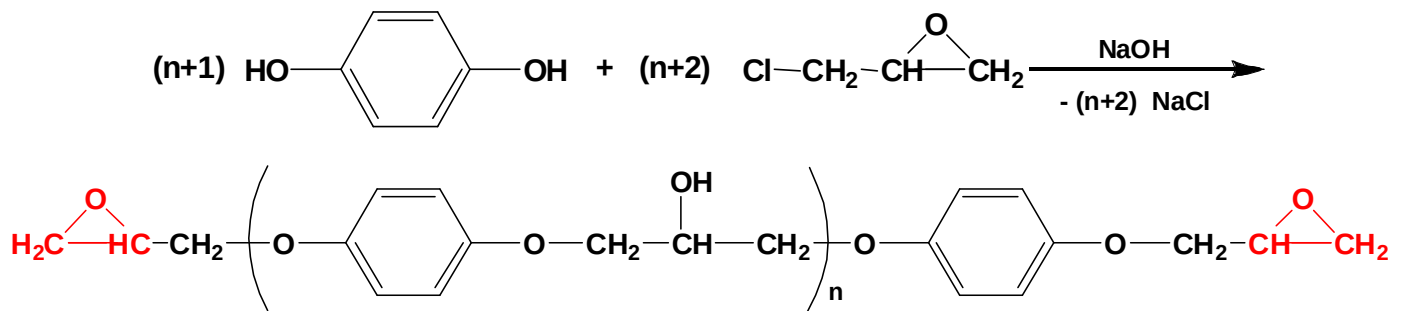
1. Vulcanização da borracha - Ligações cruzadas “cross-links”



1 ligação cruzada por 300 monómeros

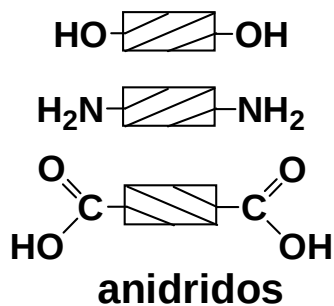
$$x \approx 3$$

2. Ligação de RESINAS EPOXÍDICAS



RESINA EPOXÍDICA

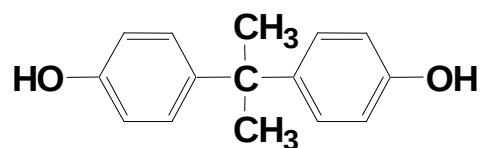
As extremidades epoxy reagem com:



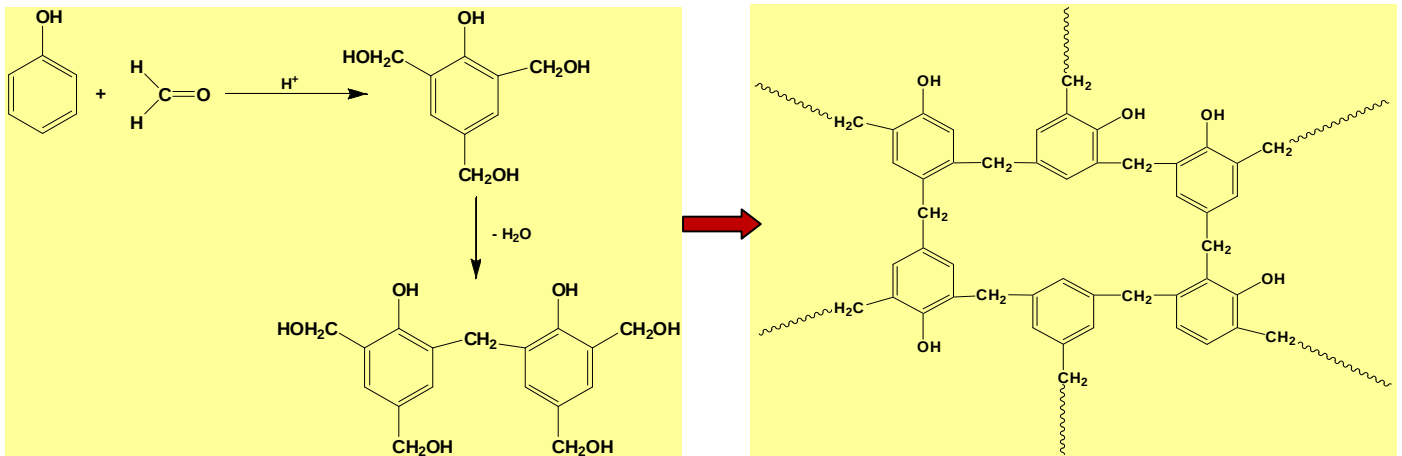
para dar redes tridimensionais densas

- Colas de dois componentes (tipo ARALDITE[®])*

-“Fibras de vidro” para barcos de recreio, laminados, etc.



3. RESINAS FENOL-FORMALDEÍDO



pré-polímero ➡ **polimerização em molde** ➡ **rede tridimensional**

- Caixas e partes de material eléctrico
- Interruptores
- Telefones (antigos)
- Aquecedores, etc.
- Revestimentos de mobiliário (Formika[®])