

UFSCar – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Lívia Guarizo Pinola

Polímeros Auto Regenerativos: Um estudo envolvendo a
Química Supramolecular e a Ciência dos Polímeros

Janeiro, 2025

São Carlos

Lívia Guarizo Pinola

Polímeros Auto Regenerativos: Um estudo envolvendo a
Química Supramolecular e a Ciência dos Polímeros

Trabalho de conclusão de
curso apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de São
Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Química

Orientador(a): Profa. Dra. Caterina G. C. Marques Netto

Janeiro, 2025

Resumo

Os polímeros autoregenerativos são materiais que possuem a capacidade de reparar danos de forma autônoma ou através de estímulos externos, como, por exemplo, luz, calor ou mudança de pressão, sem a necessidade de intervenção humana direta. Estes polímeros inteligentes utilizam princípios da ciência dos polímeros e da química supramolecular para promover a regeneração, explorando interações químicas reversíveis, como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e complexação metal-ligante.

A autoregeneração pode ser classificada como intrínseca, quando ocorre devido às propriedades inerentes do material, ou extrínseca, quando depende de agentes curativos encapsulados em micro ou nanocápsulas. Os mecanismos de regeneração incluem processos físicos (difusão de cadeias, memória de forma), químicos (interações supramoleculares, extremidades reativas) ou híbridos. Esses materiais têm ampla aplicabilidade em indústrias que demandam maior durabilidade, como engenharia civil, eletrônica e biomédica, além de promoverem maior sustentabilidade ao reduzir o desperdício e os custos de substituição.

A montagem de polímeros inteligentes e autoregenerativos oferece grandes vantagens, como maior durabilidade, redução de custos de manutenção e impacto ambiental positivo, sendo promissora para aplicações em diversas áreas, incluindo engenharia, eletrônica e medicina. Esta revisão conclui que a integração da química supramolecular com a ciência dos polímeros apresenta um avanço significativo no desenvolvimento de materiais inteligentes e sustentáveis, capazes de atender às crescentes demandas industriais e ambientais.

Abstract

Self-healing polymers are materials capable of repairing damage autonomously or through external stimuli, such as light, heat, or pressure changes, without the need for direct human intervention. These intelligent polymers leverage principles from polymer science and supramolecular chemistry to enable regeneration, exploring reversible chemical interactions such as hydrogen bonding, van der Waals forces, and metal-ligand complexation.

Self-healing can be classified as intrinsic, when it arises from the inherent properties of the material, or extrinsic, when it relies on healing agents encapsulated in micro or nanocapsules. The regeneration mechanisms include physical processes (chain diffusion, shape memory), chemical processes (supramolecular interactions, reactive chain ends), or hybrid approaches. These materials have wide applicability in industries requiring enhanced durability, such as civil engineering, electronics, and biomedicine, while also promoting greater sustainability by reducing waste and replacement costs.

The development of intelligent and self-healing polymers offers significant advantages, including improved durability, reduced maintenance costs, and a positive environmental impact, making them promising for applications across various fields, such as engineering, electronics, and medicine. This review concludes that integrating supramolecular chemistry with polymer science represents a significant advancement in the development of intelligent and sustainable materials capable of meeting growing industrial and environmental demands.

Lista de Figuras

Figura 1 - Duas cadeias lineares emaranhadas, na conformação em novelo.	12
Figura 2 - Cadeias poliméricas ramificadas com três exemplos de arquiteturas comuns	13
Figura 3 - Cadeias poliméricas com ligações cruzadas. Os pontos de entrecruzamento, denotados por um ponto preto, são constituídos por ligações covalentes primárias, intramoleculares.	13
Figura 4 - Polimerização por condensação ou em etapas, onde Z é o grupo funcional proveniente da reação de X com Y.	15
Figura 5 - Etapas da polimerização em cadeia de um monômero vinílico. A, é a espécie iniciante proveniente do iniciador. Etapa de iniciação: espécie iniciante (radical livre, ânion, cátion) reage com uma molécula de monômero, formando monômero com centro ativo.	16
Figura 6 - Degradação do PVC	18
Figura 7 - “Mero” da poliamida	18
Figura 8 - Interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN	19
Figura 9 - Ligação de hidrogênio formada entre a carbonila C=O e o grupo N-H, pertencentes a dois segmentos de cadeia de uma poliamida (ou nylon)	21
Figura 10 - A Figura “a” ilustra um polímero supramolecular. Já na Figura “b”, é possível observar como a temperatura afeta o equilíbrio termodinâmico, o que, por sua vez, altera as propriedades físicas do material.	23
Figura 11 - Exemplificação de um polímero autoregenerativo. Após a fragmentação, o contato entre as partes é suficiente para que o material se recupere parcialmente.	24
Figura 12 - Policarbonato (3), poliéster (4) e polietileno/butileno (5) modificados com a ureidopirimidinona. PS=polímero supramolecular.	25
Figura 13 - Comportamento do Polietileno/butileno modificado com a ureido-pirimidinona diante de aquecimento e quando dissolvido em clorofórmio.	25
Figura 14 - Comportamento redox do polímero supramolecular formado pela auto-montagem de oligômeros polidimetilacrilamida e polidietilacrilamida funcionalizados com grupos ferroceno e -ciclodextrina (macrocíclo em formato de cálice), respectivamente. (b) Em meio	26
Figura 15 - Mecanismos de autocura.	27
Figura 16 - Autocura através de forças de van der Waals ou efeito de memória de forma.	28
Figura 17 - b Rota sintética para preparar redes de polidimetilsiloxano reticuladas contendo Zn ²⁺ - ou Fe ²⁺ e uma ilustração esquemática das interações dinâmicas dentro do complexo ligante Zn ²⁺ , sistema de polímero de contra-ânions sob estresse mecânico. c Complexo tris-catecol-Fe ³⁺ reversível. d Complexos de coordenação reversíveis com ligantes 2,6-piridinodicarboxamida e centro Fe(III) como reticulador para rede de olidimetilsiloxano autocurável.	29
Figura 18 - Sequência fotográfica de uma amostra cilíndrica imaculada de 9a (a), que foi cortada ao meio (b e c). As duas metades foram então deixadas em repouso	

por 2 horas por simples contato (d). Após esse tempo, o material pôde ser esticado manualmente sem ruptura (e e f). 32

Figura 19 - b) Fotografia do filme TPU (25 mm × 25 mm × 0,3 mm) de IP-SS. c) Imagens de microscopia óptica do arranhão em forma de X no filme TPU de IP-SS antes e depois da cura por 2 h a 25 °C. d) Eficiências de cura após 2 h a 25 °C e 1 h a 40, 60 e 80 °C. 32

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais diferenças estruturais e fisico-químicas entre HDPE e LDPE	14
Tabela 2 - Distância e energia média da ligação de hidrogênio	21

Lista de Siglas e Abreviações

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PEAD - Polietileno de alta densidade

MPa - Mega Pascal

PE - Polietileno

PP - Polipropileno

PVC - Policloreto de vinila

PDMS - Dimetil polissiloxano

TPU - Poliuretano termoplástico

PTMEG - Poli Tetrahidrofurano

SS - Bis(4-hidroxifenil) dissulfeto

Sumário

1. Introdução	10
2. Classificação dos polímeros	11
2.1. Tipos de cadeias poliméricas	11
2.2 Grau de polimerização	13
2.3 Tipos de reações de polimerização.	13
2.3.1 Polimerização por etapas	13
2.3.2 Polimerização em cadeia	14
2.4 Comportamento mecânico	15
3. Forças Moleculares	16
3.1 Ligações moleculares primárias ou intramoleculares	16
3.2 Ligações moleculares secundárias ou intermoleculares	18
3.2.1 Forças de Van der Waals	18
3.2.2 Ligações de Hidrogênio	19
4. Química supramolecular	21
4.1 Polímeros Supramoleculares	22
5. Polímeros autoregenerativos	26

1. Introdução

Com o passar dos anos e o desenvolvimento cada vez maior das indústrias de materiais, os polímeros se tornam cada vez mais presentes e indispensáveis no nosso cotidiano. O termo “polímero” vem das palavras de origem grega “poli”, que significa “muitas” e “mero”, que significa “partes”. Os polímeros, como o próprio nome já diz, são macromoléculas formadas por repetições de unidades estruturais simples, as quais definem sua composição química. Dentre os materiais poliméricos mais comuns presentes no nosso dia a dia, estão os plásticos, borrachas, adesivos e fibras.

Normalmente, todos os materiais passam por um processo de degradação ao longo do tempo, seja por condições ambientais ou fadiga. Com a motivação de manter as propriedades e funções dos materiais ao longo de sua vida útil, iniciou-se o desenvolvimento de polímeros autoregenerativos. Estes polímeros possuem a capacidade de reparar danos em si mesmos sem qualquer intervenção externa, apresentando avanços significativos nos últimos anos. Assim, estes polímeros conseguem combater a degradação por meio de um mecanismo de reparo que irá responder automaticamente ao dano recebido, sendo classificados como estruturas inteligentes, devido a capacidade de se adaptar a diferentes condições ambientais, a depender da sua estrutura e mecanismo de atuação (YANG, Ying *et al*, 2018).

A criação dos polímeros autoregenerativos pode ser classificada como um processo de biomimetismo, pois o processo de autocura é baseado em organismos

vivos e processos naturais. Tanto em sistemas biológicos quanto sintéticos, o “auto-reparo” pode ser dividido entre uma fase inicial rápida de autovedação e uma fase seguinte mais lenta de autocura de danos, como o processo de cicatrização quando há uma ferida em nossa pele. Mesmo que a inspiração para o autoreparo esteja ligada à natureza, a maioria dos materiais autoregenerativos existentes foi desenvolvida por engenheiros, químicos ou cientistas de materiais sem um modelo biológico especificamente escolhido (SPECK et al,2019).

O processo de autocura pode ocorrer de forma autônoma ou não autônoma com base no tipo de resposta ao dano. A resposta autônoma não requer nenhum estímulo externo; o próprio dano inicia o processo de cura. A cura não autônoma requer um estímulo externo, como luz ou calor para o início do processo. Outra maneira de expressar a classe de materiais autoregenerativos é como materiais curativos “extrínsecos” e “intrínsecos”. A autocura extrínseca implica o encapsulamento de micro ou nanocápsulas no material durante a fabricação inicial, resultando na cura. A ação de cura é desencadeada pela ruptura dessas cápsulas no caminho das rachaduras, causando a liberação de agentes de cura no local. A autocura intrínseca não requer nenhum encapsulamento de agentes de cura. Em vez disso, ela ocorre pelas interações físicas/químicas estabelecidas entre as interfaces de rachadura que conferem a ação de autocura.

Para que a molécula apresente a propriedade de autoregeneração é necessário que as ligações covalentes ou interações químicas secundárias sejam coordenadas estruturalmente com os rearranjos de cadeia. Assim, devido às diferentes maneiras de atacar o problema de regeneração do polímeros, podemos classificá-los em quatro categorias distintas: (1) incorporação de fluidos encapsulados reativos que se rompem ao serem danificados para preencher e reparar áreas danificadas, (2) incorporação química de ligações dinâmicas em estruturas de materiais existentes que, após a clivagem, se reformam,(3) dispersão física de compostos superparamagnéticos ou outros nanomateriais, que respondem remotamente a campos magnéticos ou eletromagnéticos, permitindo assim reparos, e (4) incorporação de organismos vivos capazes de reparar estruturas danificadas (YANG, Ying *et al*, 2018).

Na categoria (2) destacam-se dois tipos de ligações dinâmicas que são responsáveis por obter autocura em polímeros: ligações covalentes reversíveis e química supramolecular. Ligações covalentes reversíveis oferecem energias de ligação mais altas, permitindo que o material recupere propriedades físicas semelhantes aos polímeros convencionais antes do dano. A autocura envolvendo dissociação ou associação dinâmica usando química supramolecular oferece rápida reversibilidade sob condições ambientais, atingindo o estado de equilíbrio excepcionalmente rápido com direcionalidade de ligação e sensibilidade notável. Devido a estas características, neste trabalho focaremos no desenvolvimento de polímeros autoregenerativos que utilizam a química supramolecular (YANG, Ying *et al*, 2018).

2. Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras, levando em consideração sua origem, estrutura, propriedades térmicas e mecanismo de polimerização. Em relação à origem, eles podem ser naturais, como a celulose e as proteínas, sintéticos, como o polietileno e o náilon, ou semi-sintéticos, como a borracha vulcanizada. Quanto à estrutura, podem ser lineares, ramificados ou reticulados, o que afeta diretamente sua resistência e flexibilidade. No que diz respeito ao comportamento térmico, os polímeros são divididos em termoplásticos, que amolecem com o calor e podem ser remodelados, e termofixos, que mantêm sua forma após a cura térmica.

Além disso, podem ser categorizados pelo mecanismo de polimerização, sendo polímeros de adição, formados por reações em cadeia, ou polímeros de condensação, que liberam subprodutos durante a formação. Essa classificação é essencial para entender suas propriedades e aplicações em diferentes setores industriais.

2.1. Tipos de cadeias poliméricas

Os polímeros podem apresentar diferentes variações de como os “meros” irão se repetir ao longo de sua estrutura, impactando diretamente em seus comportamentos físico e físico-químico. As cadeias lineares são constituídas por uma cadeia principal, formada pela polimerização de monômeros, podendo exigir a ajuda de catalisadores estereoespecíficos, apresentando uma cadeia contínua como um “fio” (CANEVAROLO, 2010)

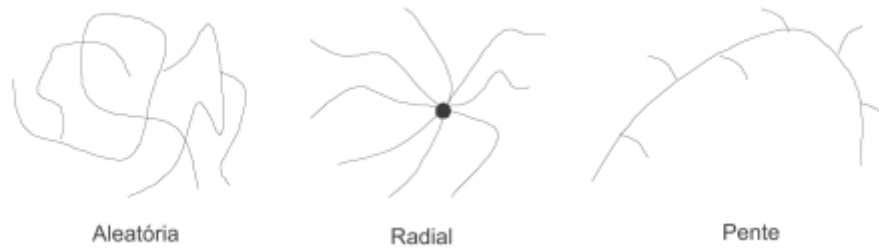
Figura 1 - Duas cadeias lineares emaranhadas, na conformação em novelo.



Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

Já as cadeias ramificadas possuem prolongamentos partindo de sua cadeia principal, podendo ser formado ou não pelo mesmo “mero” que a compõem. Quando há ramificação extensa, o polímero pode ter uma estrutura dendrítica na qual existem ramos salientes de outros ramos, isto é, ramos ramificados. A mudança de propriedade mais significativa por ramificação é a diminuição da cristalinidade. Polímeros ramificados não se compactam tão facilmente em uma rede cristalina como fazem os polímeros lineares (ODIAN, 2004).

Figura 2 - Cadeias poliméricas ramificadas com três exemplos de arquiteturas comuns



Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

As cadeias poliméricas com ligações cruzadas estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia unidos por forças primárias covalentes e fortes. Com base na quantidade média de ligações cruzadas por volume unitário, essa classificação pode ser dividida em polímeros com baixa densidade, como a borracha vulcanizada, ou em polímeros com alta densidade, como os termorrígidos. Essas ligações cruzadas conectam as cadeias poliméricas, impedindo seu deslizamento livre (CANEVAROLO, 2010).

Figura 3 - Cadeias poliméricas com ligações cruzadas. Os pontos de entrecruzamento, denotados por um ponto preto, são constituídos por ligações covalentes primárias, intramoleculares.



Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

O tipo de cadeia pode interferir diretamente nas propriedades de um polímero. Para exemplificar, podemos comparar a estrutura básica entre o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD). O PEBD possui uma cadeia ramificada aleatória, enquanto o PEAD tem uma cadeia linear. Isso implica numa variação nas características físico-químicas de cada um, levando à mudanças em suas propriedades como listadas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - 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	20
		C4	~ zero	10
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

Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

2.2 Grau de polimerização

O comprimento de uma cadeia polimérica é determinado pelo número de unidades repetitivas que formam. Esse número é chamado de grau de polimerização (X^n).

Normalmente, existe uma distribuição de tamanho das moléculas dos polímeros comuns, por isso, o grau de polimerização, na maioria dos casos, representa uma média entre os tamanhos de cadeia presentes em uma dada amostra. Polímeros com alto grau de polimerização são denominados de "altos polímeros", enquanto aqueles com baixo grau de polimerização são chamados de "oligômeros" (com massa molar variando de 500 a 6.000).

Um telômero é um oligômero que contém, na extremidade da cadeia, um grupamento funcional diferente da unidade repetitiva. Um oligômero telequélco é aquele que contém grupamentos reativos nas extremidades de suas cadeias (AKCELRUD, 2007).

2.3 Tipos de reações de polimerização

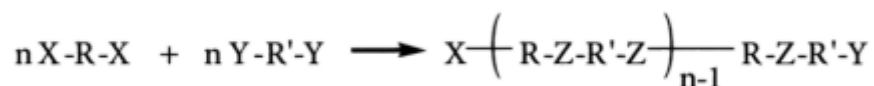
Os polímeros também podem ser categorizados conforme os tipos de mecanismos de reação que os formam. Flory propôs mecanismos em duas categorias: polimerização por etapas (policondensação) e polimerização em cadeia (poliadição) (FLORY, 1953).

2.3.1 Polimerização por etapas

As polimerizações por etapas acontecem através de reações graduais entre os grupos funcionais dos monômeros, podendo eliminar moléculas menores ao longo do processo. Por esse motivo, também podem ser chamadas de reações de polimerização por condensação. Nesse processo, o aumento do tamanho da molécula de polímero ocorre de forma lenta, até a formação de cadeias longas. A

reação por etapas pode ocorrer entre qualquer molécula presente no meio reativo, independentemente do seu tamanho, por meio dos grupos funcionais residuais de cada cadeia. Os monômeros e os polímeros de cadeia mais curta formados inicialmente tendem a reagir primeiro devido à maior mobilidade das moléculas, o que faz com que a massa molar da reação aumente. Como os grupos funcionais presentes nos monômeros já são reativos entre si, não é necessário o uso de iniciadores para a reação.

Figura 4 - Polimerização por condensação ou em etapas, onde Z é o grupo funcional proveniente da reação de X com Y.



Fonte: AKCELRUD, Leni, Fundamentos da ciência dos polímeros, 2007.

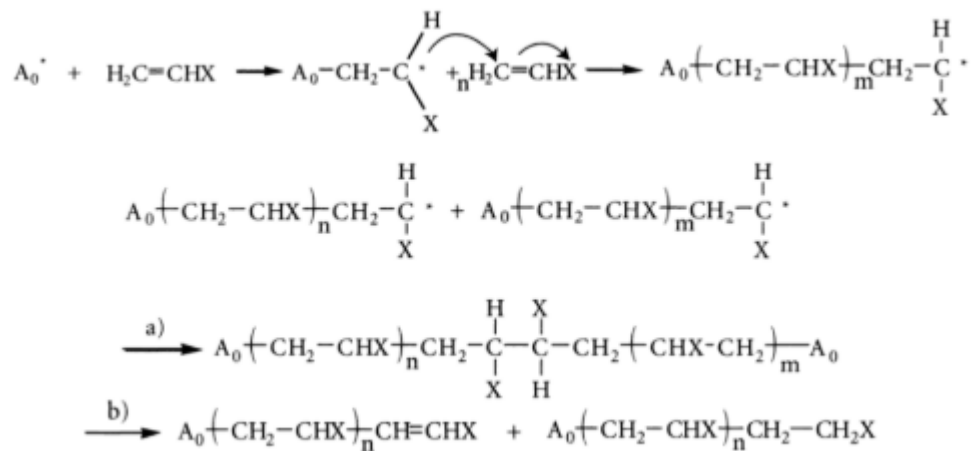
2.3.2 Polimerização em cadeia

A polimerização em cadeia consiste na formação de uma cadeia polimérica completa a partir de rápidas e sucessivas reações através da instabilidade da ligação dupla presente na molécula de monômero. Por não possuírem grupos funcionais em sua composição, como álcoois (-OH), ésteres (-COO-), aminas (-NH₂), entre outros, e não gerarem subprodutos, as unidades repetitivas têm a mesma composição atômica que o monômero.

O processo de polimerização em cadeia envolve três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Durante a iniciação, um iniciador ou catalisador gera o centro ativo. Na propagação, a cadeia polimérica cresce rapidamente à medida que o centro ativo é transferido de um monômero para outro. Na terminação, o centro ativo é inativado, interrompendo o crescimento da cadeia. A cadeia em crescimento, com o centro ativo macromolecular, é conhecida como polímero vivo, enquanto a cadeia cujo centro ativo foi inativado pela terminação é chamada de polímero morto. A polimerização em cadeia pode ser classificada com base nos tipos de iniciadores usados, o que resulta em variações nas etapas do mecanismo, especialmente na iniciação e na terminação. Assim, pode-se ter polimerização por radicais livres, por coordenação ou iônica.

Na polimerização em cadeia por radicais livres, a iniciação ocorre por decomposição térmica ou fotoquímica de iniciadores instáveis, gerando dois centros ativos na forma de radicais livres. Esses radicais reagem com a dupla ligação do monômero, transferindo o centro ativo e dando início à polimerização. O iniciador mais utilizado é o peróxido de benzoila, uma molécula simétrica que gera dois radicais livres idênticos (AKCELRUD, 2007).

Figura 5 - Etapas da polimerização em cadeia de um monômero vinílico. A₀ é a espécie iniciante proveniente do iniciador. Etapa de iniciação: espécie iniciante (radical livre, ânion, cátion) reage com uma molécula de monômero, formando monômero com centro ativo.



Fonte: AKCELRUD, Leni, Fundamentos da ciência dos polímeros, 2007.

2.4 Comportamento mecânico

Além das classificações por cadeia e por mecanismo de polimerização, podemos classificar um polímero através do seu comportamento mecânico. As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas. Os plásticos são materiais poliméricos sólidos na sua temperatura de uso, normalmente ambiente, podendo ser subdividido em:

- Termoplásticos: plásticos que, quando submetidos a um aumento de temperatura, amolecem e se tornam fluidos, tornando-se moldáveis nestas condições. Quando a condição inicial de temperatura é revertida, esses materiais se solidificam novamente. 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, são polímeros em rede ou em retículo. São plásticos que, quando sujeitos a um aumento de temperatura, também amolecem e fluem, mas reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Consequentemente, aumentos de temperatura e pressão não possuem 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.

Além destas, há uma terceira classe de polímeros denominada como elastômeros. Elastômeros são materiais que, em temperatura ambiente, podem se

deformar até duas ou três vezes o seu tamanho original, e em seguida, retornar ao comprimento inicial. Os materiais elastoméricos apresentam tanto características de materiais sólidos como de líquidos, sendo assim considerados materiais viscoelásticos. Para garantir esse comportamento, os elastômeros possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada.

Como principal exemplo, temos a borracha vulcanizada, termo genérico utilizado para qualquer elastômero ou mistura de elastômeros após a formação de ligações cruzadas (vulcanização). O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, visando à obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final. O desempenho do material nesta fase do processo é avaliado pelos testes de vulcanização. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes usados são geralmente baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha.

3. Forças Moleculares

As forças moleculares desempenham um papel essencial na estrutura e nas propriedades dos polímeros, influenciando sua resistência, flexibilidade e estabilidade. Enquanto polímeros termoplásticos apresentam interações mais fracas, permitindo sua moldagem e reciclagem, polímeros termofixos possuem ligações cruzadas fortes, conferindo maior rigidez e resistência térmica. O entendimento dessas forças é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades ajustáveis para aplicações em setores como embalagens, medicina, eletrônica e engenharia.

Numa cadeia polimérica, os meros são unidos através de ligações primárias fortes. Essas ligações são chamadas de interações intramoleculares, pois dizem respeito das ligações dentro de uma mesma molécula. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, sendo essas, interações intermoleculares.

Os polímeros podem se diferenciar de outros compostos orgânicos pelo fato de apresentarem um caráter flexível em suas cadeias, proporcionando o aparecimento de um campo de forças intermoleculares que dá origem às características dos sistemas poliméricos. As interações entre as cadeias ou entre seus segmentos são responsáveis pelas propriedades específicas dos polímeros, sendo o tipo de interação intermolecular o que distingue um polímero de outro. A intensidade dessas interações pode ser aumentada em determinado polímero ao incrementar o grau de polimerização ou ao organizar as cadeias de forma a maximizar a interação entre elas (por meio de orientação e cristalinidade). O ponto de fusão, no caso dos polímeros cristalinos, e o ponto de escoamento (ou amolecimento) nos polímeros amorfos indicam a força das interações intermoleculares.

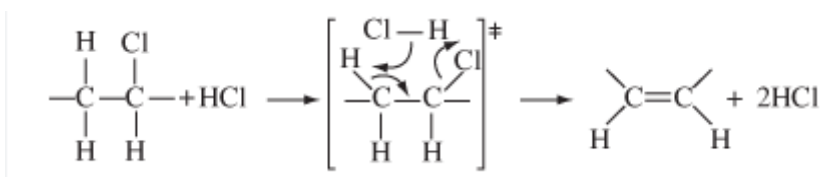
3.1 Ligações moleculares primárias ou intramoleculares

Como dito anteriormente, as forças intramoleculares dizem a respeito da ligação entre os átomos da mesma molécula. Essas ligações são primárias e podem ser de diferentes tipos:

- Iônica: 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.
- Coordenada: nesta ligação, um átomo contribui com um par de elétrons para a formação da ligação, ocorrendo em polímeros inorgânicos ou semi-orgânicos.
- Metálica: pouco comum em polímeros. Ocorre quando íons metálicos são incorporados ao polímero.
- 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 ligação simples entre dois carbonos (C-C) é a mais comum e frequente nos polímeros, sendo a base da cadeia principal de muitos polímeros, como o polietileno. Uma ligação mais instável possui menor energia, enquanto ligações mais estáveis apresentam maior valor energético. Quando a ligação mais fraca se encontra nos grupos laterais, sua ruptura pode levar à perda desses grupos, resultando na degradação do polímero. Um exemplo é a degradação do PVC, onde o aquecimento remove o átomo de cloro dos grupos laterais, liberando ácido clorídrico e deixando uma dupla ligação C=C na cadeia polimérica.

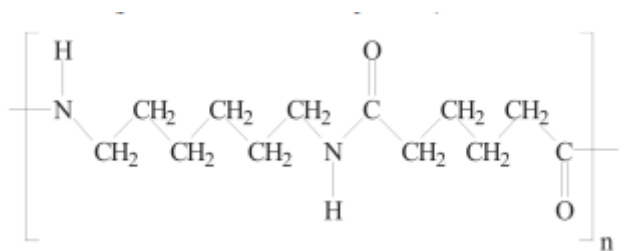
Figura 6 - Degradação do PVC



Fonte: RODOLFO, Antonio ; HELENA, Lucia, Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review, v. 17, n. 3, p. 263–275, 2007.

Quando a ligação instável está na cadeia principal, sua ruptura pode fragmentar a cadeia polimérica, diminuindo a sua massa molecular média e afetando as propriedades mecânicas. No caso do nylon, por exemplo, a ligação C-N, que é mais fraca que a C-C, está localizada na cadeia principal, e é propensa à hidrólise quando em contato com água.

Figura 7 - "Mero" da poliamida



Fonte: ADAPTADO CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

As ligações O-O, presentes em peróxidos, são altamente instáveis e, por decomposição térmica, são excelentes iniciadores de reações de polimerização ou de formação de ligações cruzadas, sempre por meio de radicais livres.

3.2 Ligações moleculares secundárias ou intermoleculares

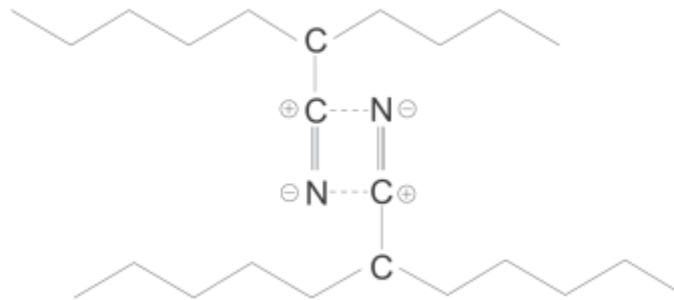
As forças moleculares secundárias fracas representam as forças entre as cadeias poliméricas que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com o aumento da distância entre moléculas. Podemos dividir as forças intermoleculares entre as forças de Van der Waals e as ligações de hidrogênio.

3.2.1 Forças de Van der Waals

As forças de Van der Waals descrevem não apenas as forças atrativas ou repulsivas entre moléculas, ou entre diferentes partes de uma mesma molécula, mas também as atrações eletrostáticas entre íons e moléculas. Essas interações são significativamente mais fracas do que as ligações covalentes e iônicas, podendo ser classificadas em três tipos: dipolo permanente–dipolo permanente, dipolo permanente–dipolo induzido e dipolo induzido–dipolo induzido. As interações de van der Waals são responsáveis pela atração entre as moléculas, mas abaixo de uma certa distância entre os íons ou moléculas, aumenta consideravelmente a componente repulsiva (Lima, L., 2011).

- Interação dipolo permanente - dipolo permanente: Esta interação ocorre entre moléculas polares, dada a existência de zonas com excesso de densidade eletrônica e outras com deficiência de densidade eletrônica. Assim, a interação entre moléculas polares dá-se por atração eletrostática da parte positiva do dipolo de uma molécula com a parte negativa do dipolo de outra molécula. As ligações de hidrogênio são um caso particular deste tipo de interações. A interação dipolo-dipolo, ou também forças de Keesom, são as mais fortes dos três tipos de forças que constituem as interações de van der Waals, sendo as ligações de hidrogênio as mais fortes de todas (Lima, L., 2011).

Figura 8 - Interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN



Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

- Interações dipolo permanente - dipolo induzido: Esta interação, também chamada de forças de Debye, se dá quando uma molécula polar se aproxima de uma molécula apolar. Uma extremidade com excesso de carga da molécula polar pode fazer deslocar elétrons da molécula apolar para uma das extremidades, conduzindo à formação de um dipolo momentâneo (induzido), resultando assim uma atração entre os dois dipolos. As forças de Debye são normalmente mais fracas que as forças de Keesom mas mais fortes que as forças de dispersão de London (Lima, L., 2011).
- Interações dipolo induzido - dipolo induzido: As forças de London estão presentes 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. No caso das moléculas apolares, é a única força presente. Este tipo de interação é a mais fraca de todas as forças de van der Waals (Canevarolo, 2010).

3.2.2 Ligações de Hidrogênio

As ligações de hidrogênio são o segundo tipo de força intermolecular, e a mais intensa, presente numa molécula, ocorrendo entre dipolos permanentes das moléculas, em que o polo positivo é o hidrogênio, e o polo negativo pode ser o flúor, o oxigênio ou o nitrogênio, pois são elementos bastante eletronegativos, ou seja, atraem mais fortemente os elétrons π (Canevarolo, 2017).

As ligações de hidrogênio possuem energias de ligação típicas na faixa de 5 a 30 kJ mol⁻¹, sendo consideravelmente menor em comparação com as ligações covalentes (aproximadamente 345 kJ mol⁻¹ para ligações C-C). Mesmo apresentando energias menores, a ligação de hidrogênio afeta muito as

propriedades viscoelásticas dos polímeros, o grau de cristalinidade e separação de fases. Múltiplas ligações de hidrogênio formadas de forma direcional podem oferecer forte afinidade de ligação (Canevarolo, 2017).

Tabela 2 - Distância e energia média da ligação de hidrogênio

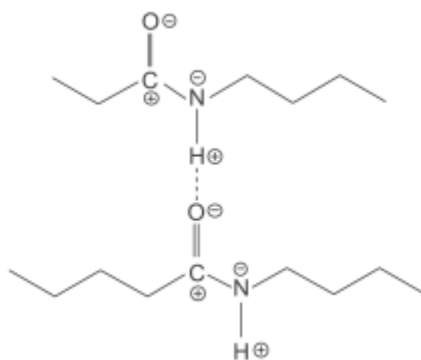
Ligação	Distancia de ligação (Å)	Energia de ligação (Kcal/mol)
-O-H...O=	2,7	3 a 6
-O-H...N=	2,8	-
=N-H...O=	2,9	4
=N-H...N=	3,1	3 a 5
-O-H...Cl-	3,1	-
=N-H...F-	2,8	-
=N-H...Cl-	3,2	-
-O-H...F-	2,4	7

Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Técnicas De Caracterização De Polímeros, 2017.

As ligações de hidrogênio, dentre as interações intermoleculares, vão determinar 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. Quanto mais fortes forem essas forças, maior a atração entre as cadeias, tornando-se mais difícil todo e qualquer evento que envolva a separação ou fluxo de uma cadeia sobre a outra.

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

Figura 9 - Ligação de hidrogênio formada entre a carbonila C=O e o grupo N-H, pertencentes a dois segmentos de cadeia de uma poliamida (ou nylon)



Fonte: CANEVAROLO, Sebastião, Técnicas De Caracterização De Polímeros, 2017.

4. Química supramolecular

A química supramolecular é um campo muito recente da química, surgindo no início dos anos 1960 a partir dos trabalhos de Charles J. Pedersen, Jean-Marie Lehn e Donald J. Cram (The Nobel Prize in Chemistry, 1987). A química supramolecular pode ser classificada em três categorias: A química associada a uma molécula que reconhece uma molécula parceira (química de reconhecimento molecular); A química de moléculas construídas em formatos específicos; e a química da montagem molecular de inúmeras moléculas. Esta classificação está relacionada ao tamanho do sistema molecular de interesse (ARIGA, et al., 2007).

A química de reconhecimento molecular envolve sistemas supramoleculares menores e abrange interações entre apenas algumas moléculas. O reconhecimento molecular forma a base da química supramolecular, porque a construção de sistemas supramoleculares envolve combinação molecular seletiva. As moléculas que fazem o reconhecimento são chamadas de moléculas hospedeiras, e aquelas que são reconhecidas são as moléculas hóspedes. Uma molécula reconhece seletivamente seu hospedeiro por meio de interações moleculares. As interações eletrostáticas ocorrem entre moléculas carregadas, onde há uma força atrativa entre moléculas com cargas opostas e uma força repulsiva entre moléculas com o mesmo tipo de carga (ARIGA, et al., 2007).

A ligação de hidrogênio é essencial durante o reconhecimento molecular, mesmo que uma interação de ligação de hidrogênio seja mais fraca do que uma interação eletrostática. A ligação de hidrogênio só ocorre quando os grupos funcionais que estão interagindo estão adequadamente orientados (ARAKI, et al., 2002). As supermoléculas podem ser criadas de modo a se tornarem inteligentes, isto é, com capacidade de entender e reagir a sinais químicos, tornando-se capazes de executar certas funções. O desenvolvimento de espécies moleculares funcionais poderá levar a dispositivos baseados em sistemas químicos integrados, em áreas como a eletrônica e fotônica molecular. Quando observamos o reconhecimento molecular, percebemos a necessidade das ligações formadas serem lábeis. Essa característica é fundamental para que as ligações individuais possam se formar e quebrar rapidamente, até que o sistema alcance a situação de maior estabilidade. Assim, uma alta seletividade é obtida utilizando-se múltiplas interações concomitantes. Isso faz com que as estruturas supramoleculares com reconhecimento molecular, sejam capazes de montarem-se, corrigirem-se e regenerarem-se espontaneamente (ARAKI, et al., 2002).

Os pioneiros na química de polímeros supramoleculares, Lehn e seus contemporâneos Takashi Kato, Jean M.J. Fréchet e A. C. Griffin foram responsáveis pela primeira geração de polímeros supramoleculares (Iengo, et al., 2000). Estes pesquisadores forneceram as primeiras informações de como controlar as polimerizações supramoleculares identificando que há um aumento no grau de polimerização dos monômeros quando ocorre simultaneamente, a formação de interações intermoleculares na cadeia principal e indução de mesofase nos polímeros supramoleculares. Atualmente, a forma de se obter graus de

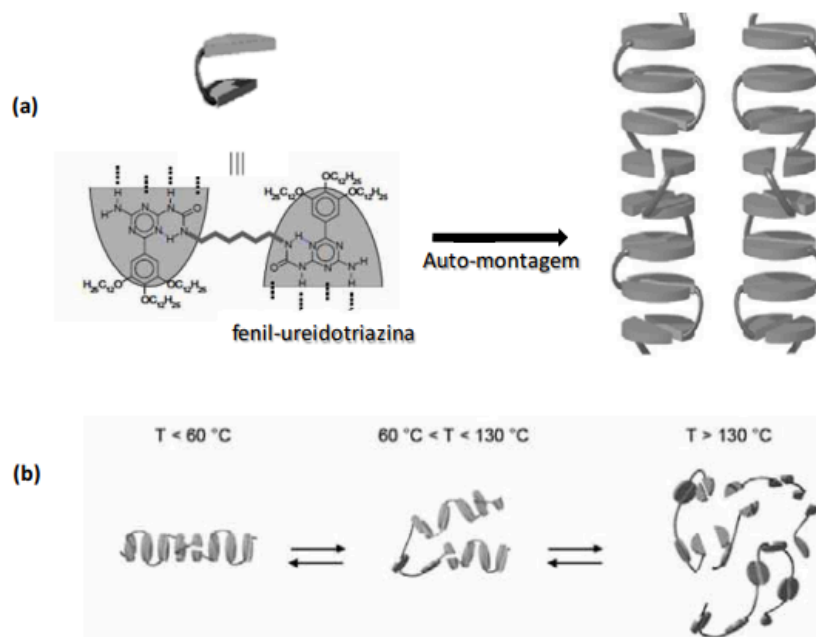
polimerização elevados e propriedades mecânicas próximas às dos polímeros convencionais, envolve a atuação de múltiplas forças não covalentes unindo os monômeros (Cassimiro, 2015).

4.1 Polímeros Supramoleculares

Os polímeros supramoleculares, assim como os polímeros convencionais, apresentam propriedades físicas típicas de macromoléculas. No entanto, ao contrário dos polímeros convencionais, os supramoleculares se formam em equilíbrio termodinâmico e, devido à natureza reversível das interações não covalentes, suas cadeias podem se romper e se recombinar em temperatura ambiente (Iengo, et al., 2000). Quando um estímulo externo é aplicado, o equilíbrio do sistema se ajusta, resultando em mudanças significativas nas propriedades físicas dos polímeros supramoleculares, algo que não ocorre com a maioria dos polímeros convencionais. Por exemplo, ao serem fundidos, os polímeros convencionais se tornam altamente viscosos devido ao emaranhamento de suas cadeias, exigindo altas temperaturas e pressões para reduzir a viscosidade e permitir o processamento. Já os polímeros supramoleculares apresentam uma redução considerável da viscosidade mesmo em temperaturas moderadas, em razão do rompimento das forças não covalentes. Como essas interações são reversíveis, o material recupera totalmente suas propriedades ao ser resfriado.

A produção de um polímero supramolecular começa com a criação dos monômeros, que são funcionalizados com unidades complementares, permitindo que se unam de forma espontânea e promovam o crescimento da cadeia. A conexão entre essas unidades por meio do reconhecimento molecular é denominada polimerização supramolecular, pois resulta no aumento da massa molecular.

Figura 10 - A Figura “a” ilustra um polímero supramolecular. Já na Figura “b”, é possível observar como a temperatura afeta o equilíbrio termodinâmico, o que, por sua vez, altera as propriedades físicas do material.



Fonte: BRUNSVELD, L.; VEKEMANS, J. A. J. M.; HIRSCHBERG, J. H. K. K.; SIJBESMA, R. P.; MEIJER, E. W. Hierarchical formation of helical supramolecular polymers via stacking of hydrogen-bonded pairs in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, n. 8, p. 4977-4985, 2002.

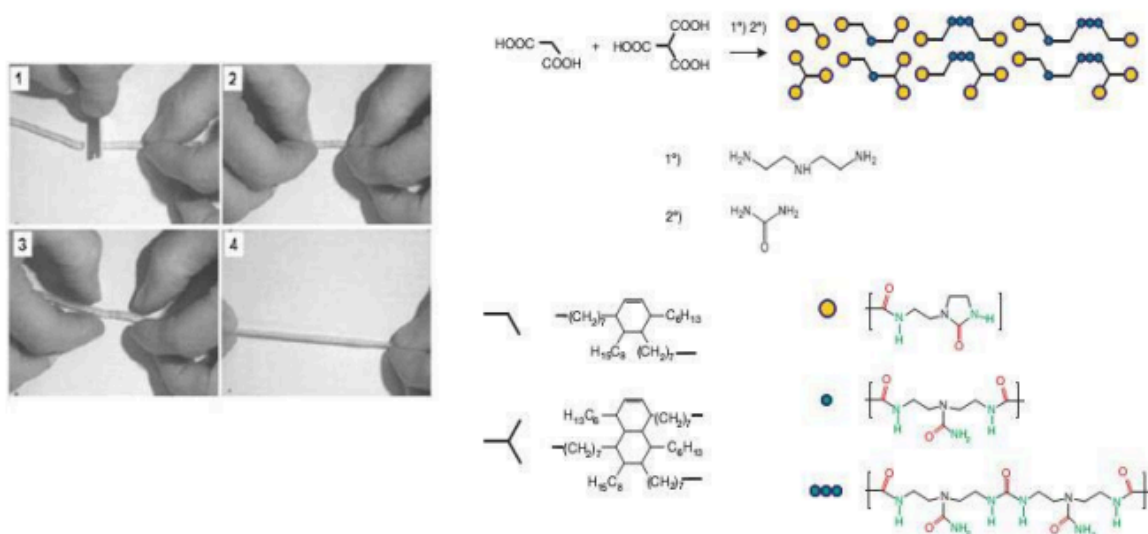
Como mencionado anteriormente, as ligações de hidrogênio desempenham um papel fundamental nas polimerizações supramoleculares, uma vez que possibilitam a criação de materiais com altos graus de polimerização e controle sobre a arquitetura molecular. Três características tornam as ligações de hidrogênio altamente eficientes no processo de automontagem (Brunsveld et al., 2001). Sendo duas dessas características a especificidade e a direcionalidade, pois essa interação intermolecular ocorre exclusivamente entre átomos doadores de hidrogênio e aceptores com pares de elétrons livres. Isso possibilita que as ligações de hidrogênio se formem em locais específicos, permitindo o controle preciso da arquitetura dos materiais.

O polímero supramolecular apresentado na Figura 11 foi obtido por meio do uso de múltiplas ligações de hidrogênio para unir os monômeros em ambas as direções, simultaneamente. O material resultante, formado por um arranjo em rede dos monômeros, é um elastômero autoregenerativo. Quando cortado ou fragmentado por força mecânica, o simples contato entre as partes é suficiente para que o material se regenere (Cordier et al., 2008). Geralmente, redes supramoleculares se comportam como plásticos semicristalinos, e não como elastômeros.

Após a fragmentação do elastômero supramolecular, um simples contato entre as partes por cerca de 15 minutos, sem a necessidade de aquecimento ou pressão, é suficiente para que o material se recupere parcialmente, exibindo uma

deformação de 200% no ponto de ruptura. Após 180 minutos de contato, o material retorna completamente às suas propriedades mecânicas originais, com uma deformação de aproximadamente 500% no ponto de ruptura. Esse processo de auto-reparação ocorre devido ao restabelecimento do equilíbrio termodinâmico, o que permite que as ligações de hidrogênio quebradas durante o rompimento do material sejam recriadas quando os fragmentos são reunidos. Contudo, caso os fragmentos não se toquem por um período de 6 horas, a maioria das interações é restabelecida entre os monômeros e oligômeros livres em cada fragmento. Após uma semana, não há mais sinais de auto-reparação (Cordier et al., 2008).

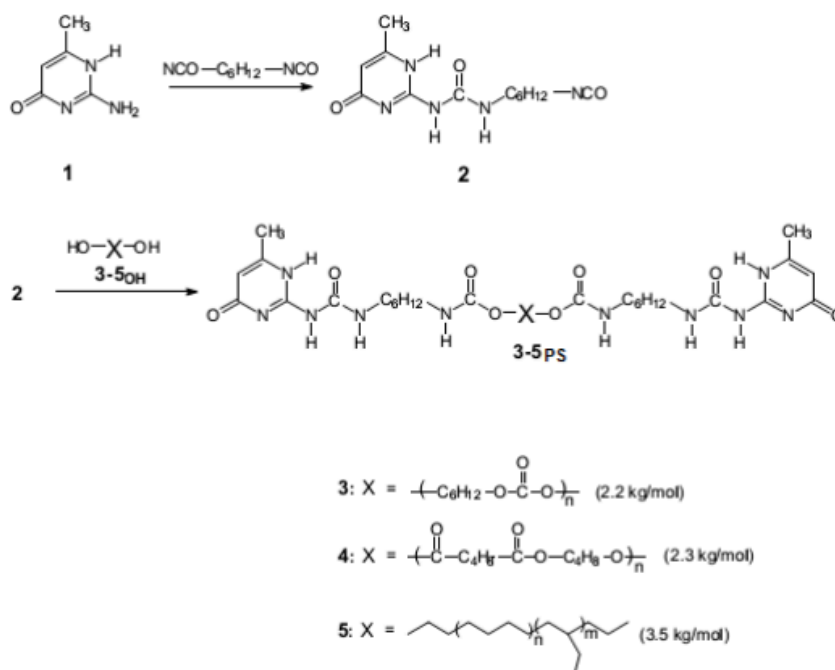
Figura 11 - Exemplificação de um polímero autoregenerativo. Após a fragmentação, o contato entre as partes é suficiente para que o material se recupere parcialmente.



Fonte: ADPATADO 74 CORDIER, P; TOURNILHAC, F.; ZIAKOVIC, C. S; LEIBLER, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. Nature, v. 451, n. 7181, p. 977-980, 2008.

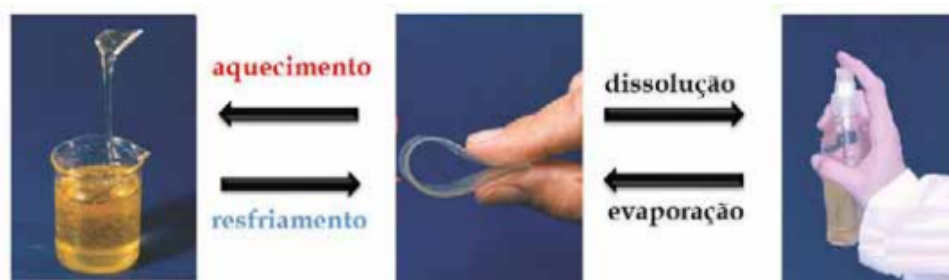
Podemos exemplificar a construção de polímeros supramoleculares com a funcionalização de homopolímeros de policarbonatos, poliésteres e copolímeros como polietileno/butileno. Após serem modificados com a ureido-pirimidinona os polímeros demonstram intensa redução de viscosidade com o aquecimento, diferentemente dos precursores. Uma vez dissolvidos podem ser facilmente depositados como filmes em superfícies, conforme ilustrado na Figura 13. A Figura 12 ilustra tal comportamento para o polietileno/butileno modificado.

Figura 12 - Policarbonato (3), poliéster (4) e polietileno/butileno (5) modificados com a ureidopirimidinona. PS=polímero supramolecular.



Fonte: Adaptado de FOLMER, B. J. B.; SIJBESMA, R. P.; VERSTEEGEN, R. M.; VAN DER RIJ, J. A. J.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymer materials: chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon. *Advanced Materials*, v. 12, n. 12, p. 874- 878, 2000.

Figura 13 - Comportamento do Polietileno/butileno modificado com a ureido-pirimidinona diante de aquecimento e quando dissolvido em clorofórmio.

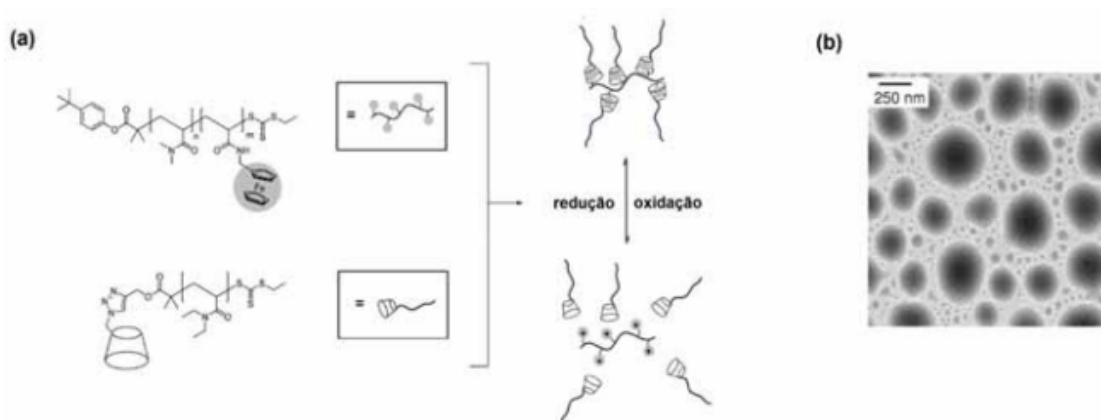


Fonte: Adaptado de Bosman et al. BOSMAN, A. W.; SIJBESMA., R. P.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymers at work. *Materials Today*, v. 7, n. 4 p. 34-39, 2004.

Polímeros supramoleculares podem ser construídos a fim de apresentar uma resposta específica diante a estímulos externos, sendo nestes casos o comportamento definido especificamente pelas propriedades das unidades complementares. O polímero supramolecular apresentado na Figura 14 abaixo, é montado a partir de oligômeros polidimetilacrilamida e polidietilacrilamida, funcionalizados com grupos ferroceno e ciclodextrina (um macrociclo composto de sete unidades de glicose). O reconhecimento molecular entre estas unidades

complementares envolve formação de interações do tipo CH... π e alojamento do grupo ferroceno no interior da cavidade da ciclodextrina. Como o grupo ferroceno pode ser reversivelmente oxidado e reduzido diante de estímulo eletroquímico em meio aquoso, tal propriedade é utilizada para controlar o processo de polimerização e despolimerização. Nesse caso, a propriedade redox do grupo ferroceno foi utilizada para controlar a abertura e fechamento das micelas permitindo o uso deste polímero supramolecular como sistemas de liberação controlada de fármacos.

Figura 14 - Comportamento redox do polímero supramolecular formado pela auto-montagem de oligômeros polidimetilacrilamida e polidietilacrilamida funcionalizados com grupos ferroceno e -ciclodextrina (macrociclo em formato de cálice), respectivamente. (b) Em meio aquoso o polímero supramolecular forma micelas que podem ser reversivelmente colapsadas e auto-montadas através de estímulo eletroquímico.



Fonte: ADAPTADO SZILLAT, F.; SCHMIDT, B. V. K.; HUBERT, A.; KOWOLLIK, C. B.; HELMUT, R. Redox-switchable supramolecular graft polymer formation via ferrocene-cyclodextrin assembly. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 35 n. 14, p. 1293-1300, 2014.

5. Polímeros autoregenerativos

Polímeros auto-regenerativos, ou auto-reparadores, são materiais sintéticos, desenvolvidos de forma artificial, que possuem a capacidade de reparar danos de maneira automática, sem a necessidade de intervenção externa ou humana. Ao longo do tempo, os materiais sofrem degradações devido aos danos causados durante seu uso, como cortes, fadiga ou condições ambientais. Fissuras e outros tipos de danos, tanto em níveis macroscópicos quanto microscópicos, podem alterar as propriedades acústicas, elétricas e térmicas dos polímeros, e a propagação dessas fissuras pode resultar na falha do material (Novikov, 2261).

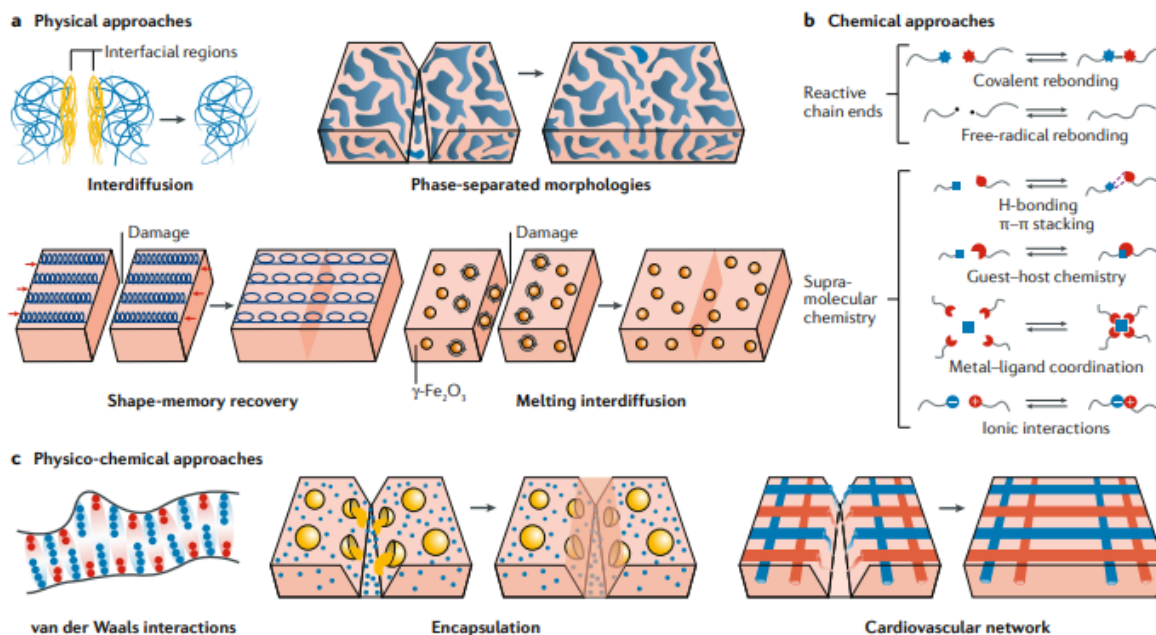
De modo geral, fissuras são difíceis de identificar em seus estágios iniciais, exigindo intervenção manual para reparos e inspeções regulares. Os polímeros auto-reparadores enfrentam a degradação iniciando um mecanismo de reparo que responde ao dano imediatamente. Alguns desses polímeros são considerados estruturas inteligentes, capazes de se adaptar a diferentes condições ambientais, com base em suas propriedades de detecção e resposta. Os mecanismos de reparo

podem variar, desde a cura intrínseca do próprio polímero até a utilização de um agente reparador armazenado em microrecipientes. Para que um polímero seja classificado como auto-reparador, o processo de cura deve ocorrer sem qualquer intervenção humana. Contudo, esses polímeros podem ser ativados por estímulos externos, como pressão, temperatura ou luz, para iniciar os mecanismos de reparo. Polímeros que são capazes de corrigir danos resultantes do uso normal podem reduzir os custos associados à falha do material e diminuir os gastos com diversos processos industriais, prolongando a vida útil das peças e minimizando a ineficiência causada pela degradação ao longo do tempo.

A integridade mecânica dos materiais utilizando química supramolecular é obtida por meio da formação de várias interações não covalentes entre grupos associativos que estão covalentemente ligados às cadeias laterais do polímero. Essas interações incluem ligações de hidrogênio, complexação metal-ligante, interações hospedeiro-hóspede, interações iônicas, empilhamento π - π e interações hidrofóbicas. Diferentemente das ligações covalentes, as propriedades mecânicas das redes supramoleculares são garantidas pela presença dessas interações secundárias, que formam ligações cruzadas não covalentes, conectando os blocos construtores de maneira semelhante ao comportamento de líquidos, permitindo que os polímeros se comportem como plásticos ou elastômeros, tanto em estados hidratados quanto não hidratados. A dinâmica dessas interações não covalentes oferece a possibilidade de autocura, devido à capacidade dos componentes supramoleculares se reassociarem (YANG, Ying *et al*, 2018).

A Figura 15 abaixo representa os possíveis mecanismos de autocura, com associação ao nosso sistema cardiovascular. Em “a” temos os processos físicos para realizar a autocura, que incluem interdifusão de cadeias de polímero, a introdução de morfologias separadas por fase, efeitos de memória de forma e a introdução de nanopartículas ativas em uma matriz de polímero. Em “b” são os processos químicos para facilitar a autocura que envolvem a introdução de extremidades de cadeia reativas ou químicas supramoleculares. “c” representa os processos físicos e químicos que podem ser combinados para realizar a autocura. A autocura é alcançada pela incorporação de interações de van der Waals aprimoradas, ou encapsulando nanocápsulas ou microcápsulas contendo líquidos reativos para curar uma ferida, ou imitando arquiteturas cardiovasculares compostas de fibras ocas preenchidas com produtos químicos reativos para curar uma matriz de polímero.

Figura 15 - Mecanismos de autocura



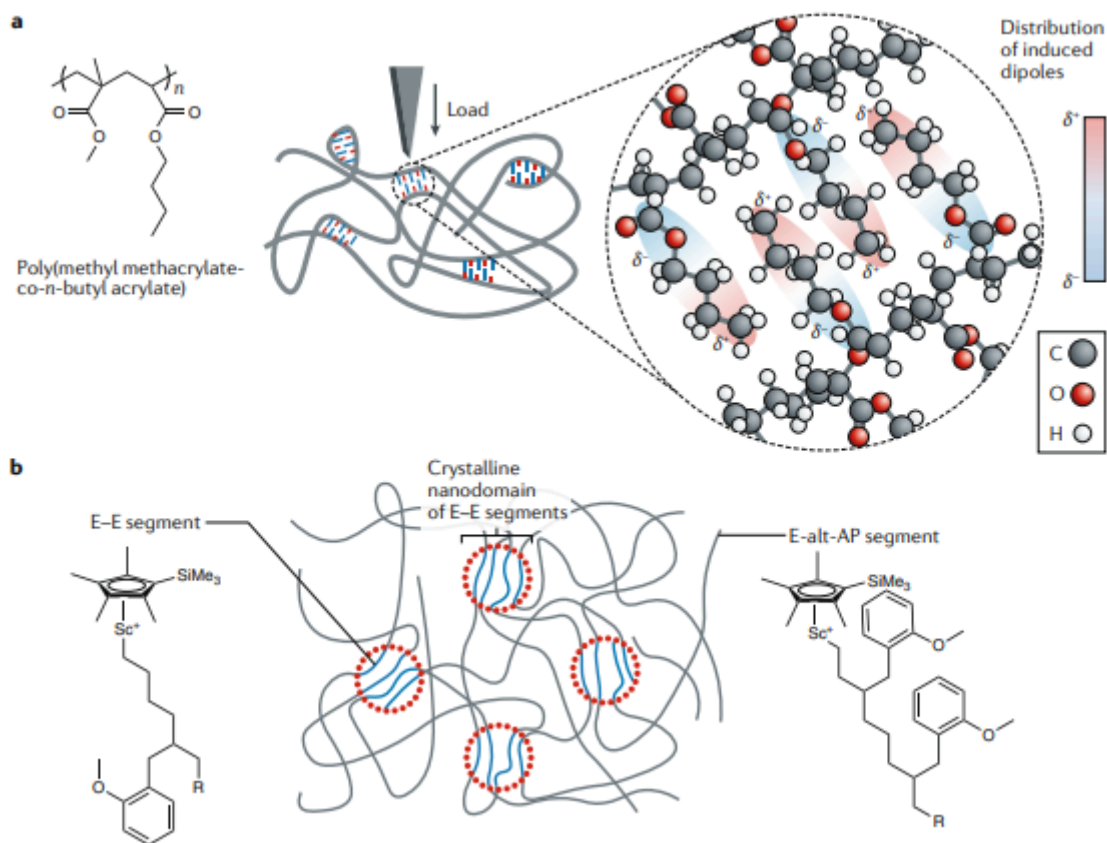
Fonte: WANG, Siyang ; URBAN, Marek W., Self-healing polymers, Nature Reviews Materials, v. 5, n. 8, p. 562–583, 2020.

Se projetados corretamente, os polímeros podem ‘memorizar’ uma forma permanente que pode ser manipulada para criar uma forma temporária e, sob condições adequadas desencadeadas por estímulos externos, transformar de volta à forma permanente memorizada. Essas respostas se manifestam em mudanças conformacionais ou contrações de cadeia, que são tipicamente conduzidas por entropia, resultando em fluxo de massa e autocura. Um exemplo são os polímeros de memória de forma ativados por luz, que usam um comprimento de onda de luz para foto-reticulação, enquanto um segundo comprimento de onda cliva as ligações foto-reticuladas para permitir a troca reversível entre elastômeros. Outro exemplo são os fios ou fibras de liga de memória de forma pré-tensionados em uma matriz de polímero. Após ativação em temperatura elevada, a autocura ocorre devido a forças puxando superfícies de trincas uma em direção à outra.

A Figura 16 demonstra a autocura através das forças de Van der Waals, ou pelo efeito de memória. O “a” representa a Configuração de chave e fechadura em copolímero de poli(metacrilato de metila-co-n-butila) autocura. A autocura ocorre em uma faixa composicional estreita para topologias de copolímero que são preferencialmente alternadas com um componente aleatório e é atribuída a forças de van der Waals favoráveis entre as cadeias de polímero, formando junções intercadeias de chave e fechadura. Em “b” temos a representação de um sistema de copolímero autocura e de fase separada compreendendo etileno(E)-alt-anisil propileno. Copolímeros com temperaturas de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente são autocurativos; no entanto, o efeito de memória de forma é observado

para copolímeros com temperaturas de transição vítrea em torno ou acima da temperatura ambiente.

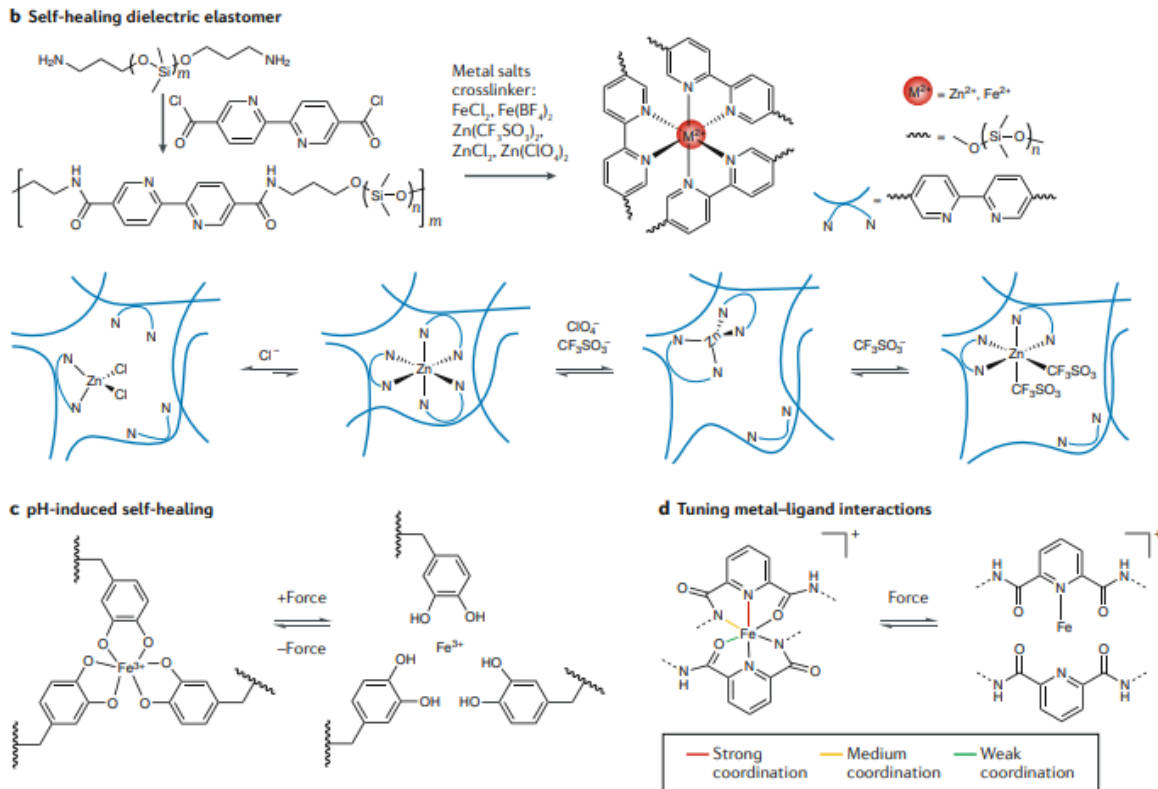
Figura 16 - Autocura através de forças de van der Waals ou efeito de memória de forma



Fonte: Wang, H. B. et al. Synthesis of self-healing polymers by scandium-catalyzed copolymerization of ethylene and anisylpropylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 3249–3257 (2019).

Outras vias para autocura em sistemas de coordenação metal-ligante são mostradas na Figura 17 abaixo. Por exemplo, um elastômero dielétrico autocurativo foi sintetizado usando amida 2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílica como ligante e Fe²⁺ e Zn²⁺ com vários contra ânions nos quais a coordenação metal-ligante serve como sítios de reticulação em PDMS não polar. A coordenação cineticamente lábil entre Zn²⁺ e bipiridina confere autocura rápida sob condições ambientais. No segundo exemplo, a coordenação entre Fe³⁺ e ligantes do tipo catecol resultou em um polímero autocurativo reticulado induzido por pH com módulos elásticos quase covalentes. A singularidade dessa abordagem é a capacidade de formação de mono-catecol-Fe³⁺, bis-catecol-Fe³⁺ ou tris-catecol-Fe³⁺ em diferentes valores de pH. Desta maneira, pode-se fornecer o controle de reticulação sem precipitação de Fe³⁺.

Figura 17 - b | Rota sintética para preparar redes de polidimetilsiloxano reticuladas contendo Zn²⁺ - ou Fe²⁺ e uma ilustração esquemática das interações dinâmicas dentro do complexo ligante Zn²⁺, sistema de polímero de contra-ânions sob estresse mecânico. c | Complexo tris-catecol-Fe³⁺ reversível. d | Complexos de coordenação reversíveis com ligantes 2,6-piridinodicarboxamida e centro Fe(III) como reticulador para rede de polidimetilsiloxano autocurável.



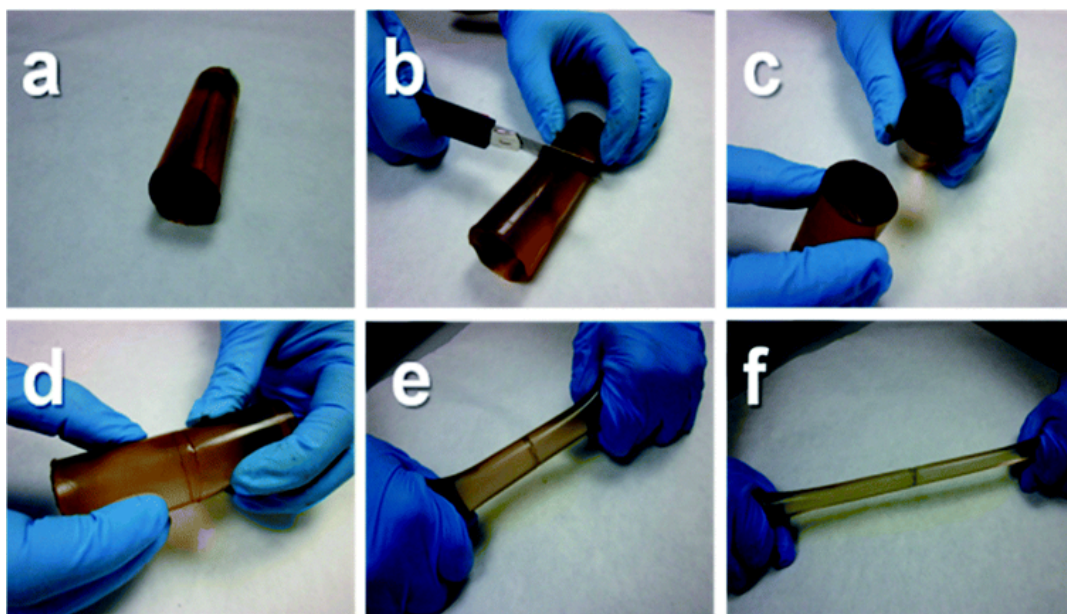
Fonte: Rao, Y. L. et al. Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross-linked through metal-ligand coordination. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 6020–6027 (2016).

Ceylan, H. et al. Mussel inspired dynamic cross-linking of self-healing peptide nanofiber network. *Adv. Funct. Mater.* 23, 2081–2090 (2013).

Li, C.-H. et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer. *Nat. Chem.* 8, 618–624 (2016).

Outro exemplo de um polímero autorregenerativo seria a poli(ureia-uretano), que demonstra uma capacidade de autoreparação à temperatura ambiente, sem a necessidade de aplicar qualquer catalisador ou estímulo externo para que a cura ocorresse. A Figura 18 abaixo mostra uma sequência fotográfica do processo de cura. Primeiro, um cilindro feito do polímero foi cortado ao meio. Então as duas metades foram colocadas em contato e deixadas em temperatura ambiente, sem aplicar qualquer pressão. Após 2 horas, já não era possível separar as duas peças esticando manualmente (REKONDO, Alaitz *et al*, 2014).

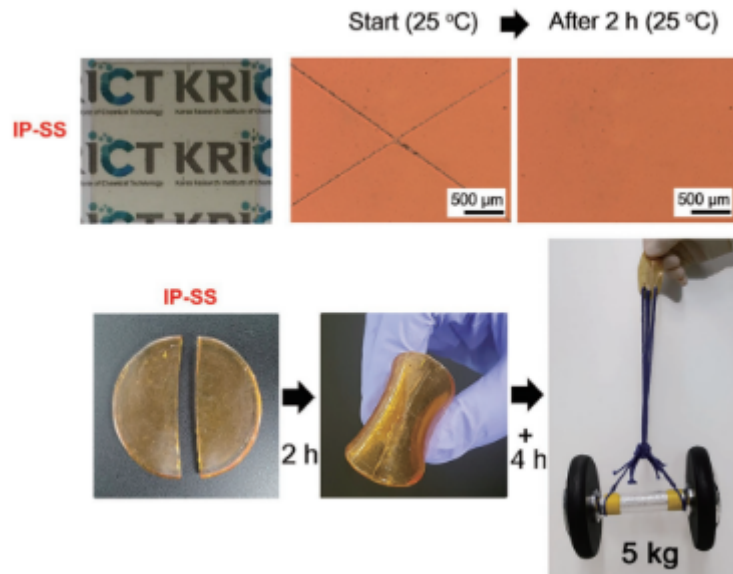
Figura 18 - Sequência fotográfica de uma amostra cilíndrica imaculada de 9a (a), que foi cortada ao meio (b e c). As duas metades foram então deixadas em repouso por 2 horas por simples contato (d). Após esse tempo, o material pôde ser esticado manualmente sem ruptura (e e f).



Fonte: REKONDO, Alaitz *et al*, Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis, *Materials Horizons*, v. 1, n. 2, p. 237–240, 2014.

Um exemplo de polímero de TPU otimizado também é descrito na literatura. A melhoria das propriedades mecânicas e da eficiência de autocura do TPU é alcançada por meio do design cuidadoso do segmento rígido do polímero, incorporando um operador químico específico, como uma fração de dissulfeto aromático. Nesse estudo, o PTMEG foi utilizado como segmento macio, enquanto o bis(4-hidroxifenil) dissulfeto (SS) foi escolhido como componente dissulfeto aromático para os segmentos rígidos. Nesse caso, o diisocianato de isofoirona (IP), dentre as possibilidades para formar os segmentos rígidos, demonstrou ser o mais eficaz, oferecendo um equilíbrio ideal entre transparência, eficiência de autocura e propriedades mecânicas do TPU final. A estrutura assimétrica e alicíclica do IP promove mobilidade suficiente das cadeias para ativar a metátese do dissulfeto, sem comprometer as excelentes propriedades mecânicas do material (KIM, Seon-Mi *et al*, 2017).

Figura 19 - b) Fotografia do filme TPU (25 mm × 25 mm × 0,3 mm) de IP–SS. c) Imagens de microscopia óptica do arranhão em forma de X no filme TPU de IP–SS antes e depois da cura por 2 h a 25 °C. d) Eficiências de cura após 2 h a 25 °C e 1 h a 40, 60 e 80 °C.



Fonte: Adaptado de KIM, Seon-Mi *et al*, Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers, *Advanced Materials*, v. 30, n. 1, p. 1705145, 2017.

6. Considerações finais

Os polímeros autoregenerativos representam um novo campo de pesquisa na área de estudo dos materiais poliméricos, oferecendo soluções para problemas relacionados aos desafios envolvendo a durabilidade, eficiência e a sustentabilidade. A incorporação de princípios da química supramolecular, permite a montagem de sistemas capazes de se auto regenerar após algum dano. Essa capacidade de regeneração abre novas perspectivas para a engenharia de materiais, com implicações em diversas áreas, como dispositivos eletrônicos, materiais de construção e biomedicina. O estudo da ciência dos polímeros, aliado à química supramolecular, tem se mostrado fundamental para o desenvolvimento de polímeros mais eficientes, capazes de responder a estímulos externos e reparar danos de forma autônoma.

Portanto, a combinação de conceitos da química supramolecular com a ciência dos polímeros não apenas expande as possibilidades em termos de materiais inteligentes, mas também oferece uma nova base para o desenvolvimento de soluções sustentáveis e de alto desempenho.

7. Referências bibliográficas

AKCELRUD, Leni, *Fundamentos da ciência dos polímeros*, 2007.

ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi, Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos; Química Nova, v. 25, p. 962–975, 2002.

ARIGA, Katsuhiko ; KUNITAKE, Toyoki, Supramolecular chemistry--fundamentals and applications: advanced textbook, Choice Reviews Online, v. 44, n. 05, p. 44–270944–2709, 2007.

BOSMAN, A. W.; SIJBESMA., R. P.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymers at work. Materials Today, v. 7, n. 4 p. 34-39, 2004.

BRUNSVELD, L.; FOLMER, B. J. B; MEIJER, E. W.; SIJBESMA, R. P. Supramolecular polymers. Chemical Reviews, v. 101, n. 12, p. 4071-4098, 2001.

CANEVAROLO, Sebastião, Técnicas De Caracterização De Polímeros, 2017.

CANEVAROLO, Sebastião, Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros CIÊNCIA DOS POLÍMEROS, 2010.

CASSIMIRO, DOUGLAS LOPES , Obtenção e estudo de polímeros supramoleculares derivados de ácidos carboxílicos-meglumina em fase aquosa, 2015.

Ceylan, H. et al. Mussel inspired dynamic cross-linking of self-healing peptide nanofiber network. Adv. Funct. Mater. 23, 2081–2090 (2013).

CORDIER, P; TOURNILHAC, F.; ZIAKOVIC, C. S; LEIBLER, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. Nature, v. 451, n. 7181, p. 977-980, 2008.

FLORY, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Chap. 2, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.

FOLMER, B. J. B.; SIJBESMA, R. P; VERSTEEGEN, R. M.; VAN DER RIJ, J. A. J.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymer materials: chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon. Advanced Materials, v. 12, n. 12, p. 874- 878, 2000.

Iengo, E.; Milani, B.; Zangrando, E.; Geremia, S.; Alessio, E.; *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 1096.

KIM, Seon-Mi *et al*, Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers, Advanced Materials, v. 30, n. 1, p. 1705145, 2017.

Li, C.-H. et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer. Nat. Chem. 8, 618–624 (2016).

Novikov, A.S. Self-Healing Polymers. *Polymers* 2022, 14, 2261.

Rao, Y. L. et al. Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross-linked through metal–ligand coordination. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 6020–6027 (2016).

REKONDO, Alaitz *et al*, Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis, *Materials Horizons*, v. 1, n. 2, p. 237–240, 2014.

RODOLFO, Antonio ; HELENA, Lucia, Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review, v. 17, n. 3, p. 263–275, 2007.

SPECK, Olga ; SPECK, Thomas, An Overview of Bioinspired and Biomimetic Self-Repairing Materials, *Biomimetics*, v. 4, n. 1, p. 26, 2019.

Spencer Lima, L. (2011), *WikiCiências*, 2(01):0230.

THE NOBEL Prize in Chemistry 1987: press release. 1987.

Wang, H. B. et al. Synthesis of self-healing polymers by scandium-catalyzed copolymerization of ethylene and anisylpropylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 3249–3257 (2019).

WANG, Siyang ; URBAN, Marek W., Self-healing polymers, *Nature Reviews Materials*, v. 5, n. 8, p. 562–583, 2020.