



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**ESTRUTURA E PROCESSAMENTO DE
MATERIAIS POLIMÉRICOS**

PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
2º semestre de 2014

MATERIAIS POLIMÉRICOS

Tópicos da aula

- ✓ Definições
- ✓ Polímeros termoplásticos e termorrígidos
- ✓ Massa molecular, polidispersão e grau de polimerização
- ✓ Estrutura dos polímeros
- ✓ Cristalinidade
- ✓ Transições Térmicas
- ✓ Processamento de polímeros

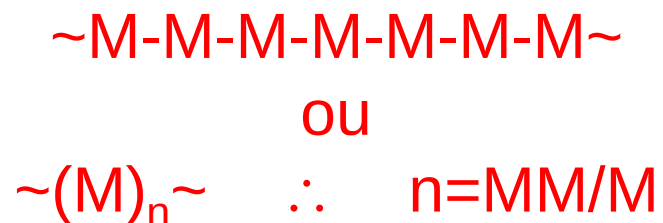
OBJETIVOS

- Apresentar uma visão geral da formação de cadeias poliméricas suas dimensões e formas;
- Mostrar a relação entre estrutura e uso dos polímeros;
- Mostrar os fatores moleculares que influenciam as propriedades de polímeros nos estados sólido e fundido;
- Apresentar alguns dos processos de transformação utilizados nos materiais poliméricos.

DEFINIÇÕES

Polímero: é uma molécula de massa molecular (**MM**) alta, ou seja, é uma macromolécula. Ele é formado por pequenas unidades que se repetem (**M**), ligadas entre si covalentemente. ▣

Poli
muitas ● ● ● ● **mero**
partes;
unidades



Monômero: molécula de MM baixa, com **funcionalidade** igual a dois, ou maior, permitindo conexões em cadeia para formar um polímero.

Funcionalidade: é o número de ligações covalentes que um monômero pode formar quando reage com outros monômeros.

DEFINIÇÕES

Oligomero: cadeia polimérica de MM baixa (entre $\approx 10^3 \text{g/mol}$ a $\approx 10^4 \text{g/mol}$).

Grau de polimerização (n): é o número de meros (unidades de repetição) em uma cadeia polimérica.

Homopolímero: cadeia polimérica formada por um único tipo de monômero (M).

Novelo estatístico: é a forma relaxada da fase amorfa das cadeias poliméricas. Este modelo de conformação é muito útil na explicação de vários fenômenos, tais como a elasticidade da borracha e a viscosidade de polímeros em solução.

DEFINIÇÕES

Copolímero: cadeia polimérica formada por 2, ou mais, monômeros diferentes; **terpolímero** é aquele com 3 monômeros.

➤ Estatístico ou ao acaso: $\sim M_A - M_B - M_A - M_A - M_B - M_A - M_B - M_B - M_A \sim$

➤ Alternado: $\sim M_A - M_B - M_A - M_B - M_A - M_B - M_A - M_B - M_A \sim$

➤ Em bloco: $\sim M_A - M_A - M_A - M_A - M_A - M_B - M_B - M_B - M_B \sim$ (ex: **AB**; **ABA**; **ABC**; etc.

➤ Enxertado ou “graftizado”: $\sim M_A - M_A - M_A - M_A - M_A - M_A - M_A - M_A \sim$
 $\quad \quad \quad \sim M_B - M_B \quad \quad \quad \sim M_B - M_B$

TIPOS DE POLÍMEROS

CLASSIFICAÇÃO

FAMÍLIAS

Termorígido
(não pode fundir)

Termoplástico
(pode fundir)



Amorfo



Semi-cristalino

Elastômero

Elastômero-
termoplástico
(pode fundir)

Sintéticos

Poliolefinas,
Poliésteres,
Poliuretanos,
Poliamidas, etc.

Naturais

Polissacarídeos,
Proteínas,
Polihidroxí
alcanoatos, etc

TERMOPLÁSTICOS

Commodities – são assim chamados devido à importância relativa deles segundo o seu consumo anual.

de Engenharia – assim classificados pelas suas propriedades mecânicas superiores.

Commodities	Sigla	Polímero de Engenharia	Sigla
Poli etileno de baixa de baixa densidade	PEBD	Poli(acrilonitrila-co-estireno-co-butadieno)	ABS
Poli etileno de baixa de alta densidade	PEAD	Policarbonato	PC
Polipropileno	PP	Poliamida	PA
Poli(cloreto de vinila)	PVC	Poli(metacrilato de metila)	PMMA
Poliestireno	PS	Poliacetal	POM
Poli(tereftalato de etileno)	PET		

TERMORÍGIDOS

- ✓ Antes do endurecimento tal como os termoplásticos, eles são macromoléculas independentes.
- ✓ Depois do endurecimento, eles tem uma estrutura tridimensional obtida pela reticulação química, produzida depois, ou durante, o processamento.
- ✓ As ligações formadas entre as cadeias limitam sua mobilidade e possibilidades de deslocamentos relativos.

CLASSIFICAÇÃO POLIMÉRICA QUANTO AO SEU USO

1. Elastômeros

- Usos estáticos: juntas e mangueiras.
- Usos dinâmicos: equipamentos de esportes; pneus.

2. Adesivos

- Estrutural: resinas epoxies.
- Não estrutural: fitas adesivas sensíveis à pressão; adesivos termofusível.

3. Revestimentos

- Tintas e vernizes

CLASSIFICAÇÃO POLIMÉRICA QUANTO AO SEU USO

4. Plásticos

- Semi cristalino: exterior de automóvel; recipientes alimentares; próteses
- Amorfo: filmes de embalagem; janelas transparentes

5. Fibras

- Natural/modificada: vestuário
- Sintéticas: tapetes; vestuário

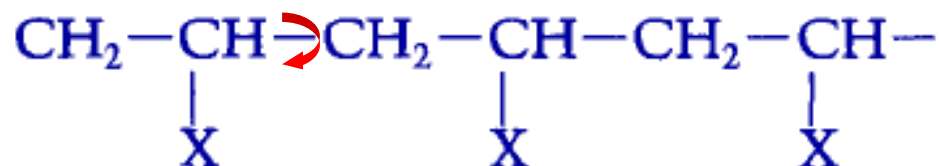
6. Espumas

- Células abertas: móveis estofados
- Células fechadas: isoladores térmicos

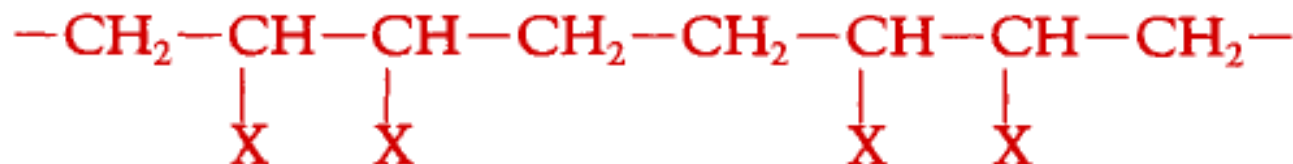
ASPECTOS RELEVANTES DAS APLICAÇÕES POLIMÉRICAS

1. **Elastômeros:** origem da elasticidade; reticulação; reforço.
2. **Adesivos:** energia superficial.
3. **Revestimentos:** viscosidade.
4. **Plásticos:** propriedades mecânicas, elétricas, óticas, de barreira, etc.
5. **Fibras:** cristalização

ESTRUTURAS ISOMÉRICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS



Estrutura cabeça-cauda

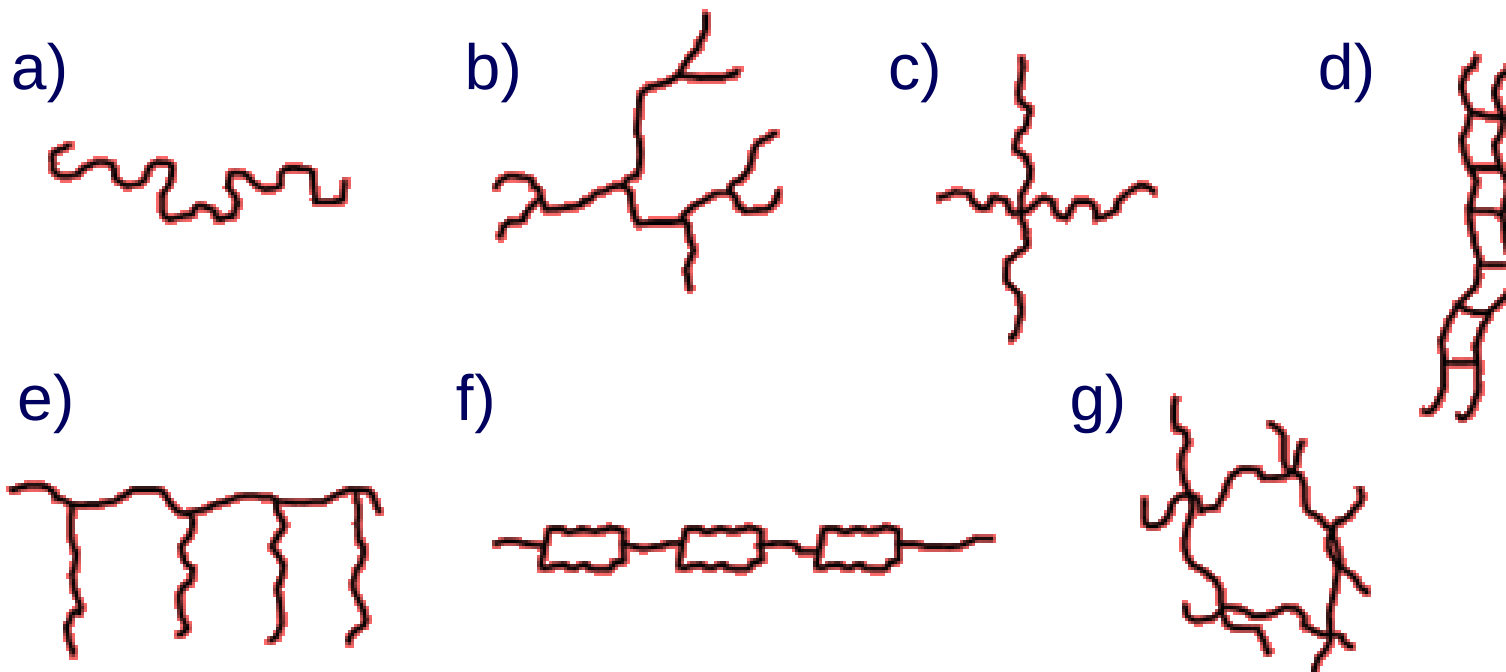


Estrutura cabeça-cabeça ou cauda-cauda

A natureza do grupo substituinte (X) determina o comportamento do polímero, principalmente com relação as ligações secundárias ou rotação em torno das ligações C-C adjacentes.

X	Polímero
H	PE
Cl	PVC
CH ₃	PP
C ₆ H ₅	PS

ARQUITETURAS MOLECULARES POLIMÉRICAS



a) linear; b) ramificada; c) com ramificação em estrela; d) escalar; e) enxertado; f) semiescalar; g) com ligações cruzadas ou reticulado.

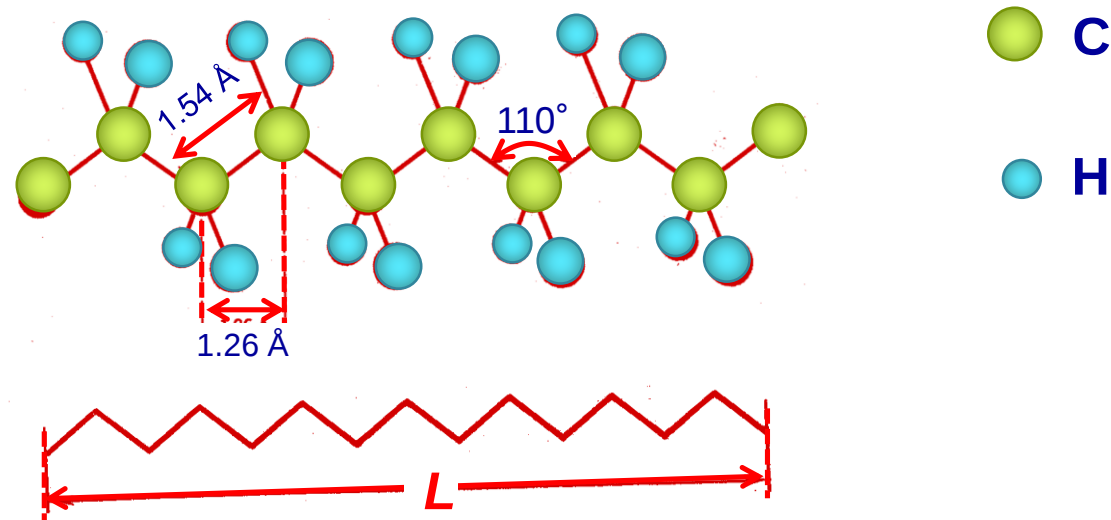
Fatores que
definem a estrutura
polimérica

- 
- Conformação** – arranjo de uma molécula que pode ser conseguida pela rotação em volta de ligações simples.
 - Configuração** – forma da disposição dos átomos e ligações covalentes na cadeia polimérica; se refere a taticidade, arranjo estérico, *cis* e *trans*, etc.

A **configuração** das cadeias é principalmente determinada durante a **polimerização**.

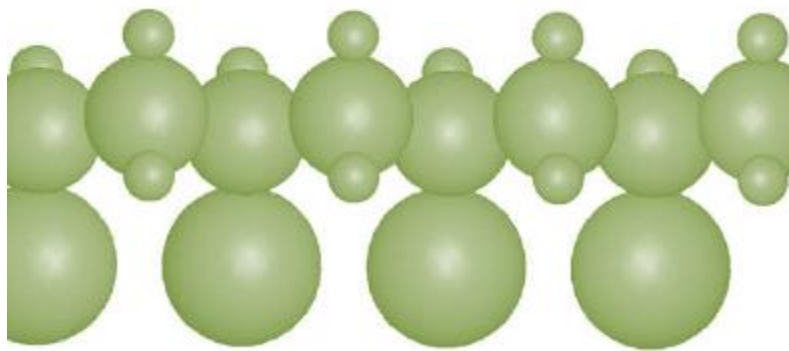
As estruturas **sindiotáticas** e **isotáticas** são regulares e **cristalizam**; o polímero **atático** não pode fazê-lo normalmente.

Na conformação **zig zag** planar os átomos adjacentes na cadeia polimérica estão posicionados em ***trans***.

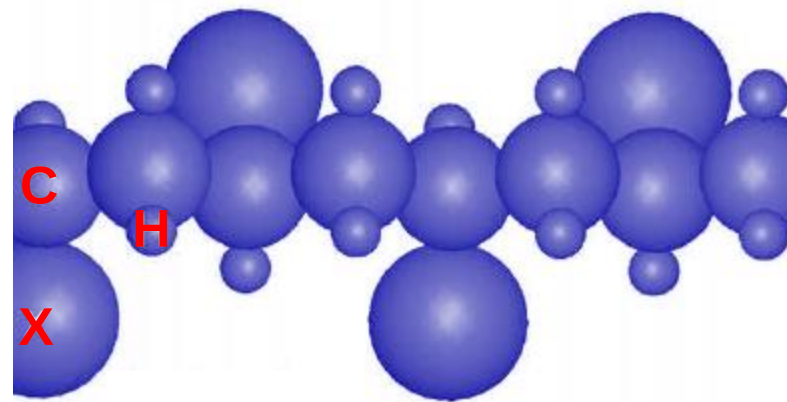


- É a única conformação que pode ser calculada diretamente.
- Em todos os outros casos, as dimensões da cadeia enovelada ao acaso devem ser expressas em termos estatísticos.

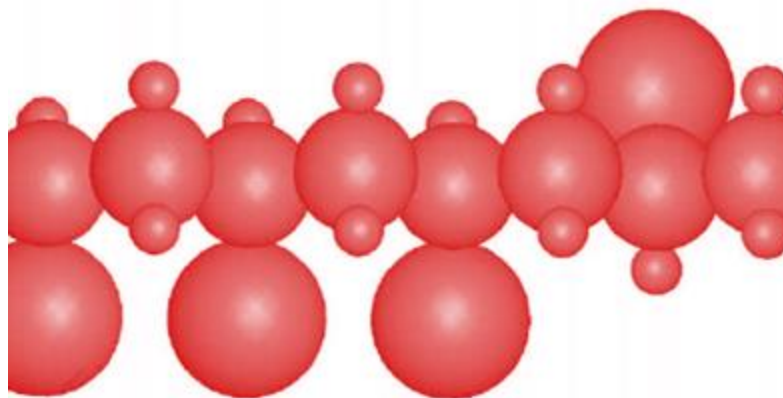
Taticidade: são os diferentes arranjos espaciais possíveis.



Isotático



Sindiotático



Atático

MASSA MOLECULAR E SUA DISTRIBUIÇÃO

Os polímeros são misturas de muitas macromoléculas de tamanhos diferentes, o que leva a descrever a sua MM como uma média.

Existem diferentes modos de nominar a massa molecular (MM) de um polímero.

Os 3 mais comuns são:

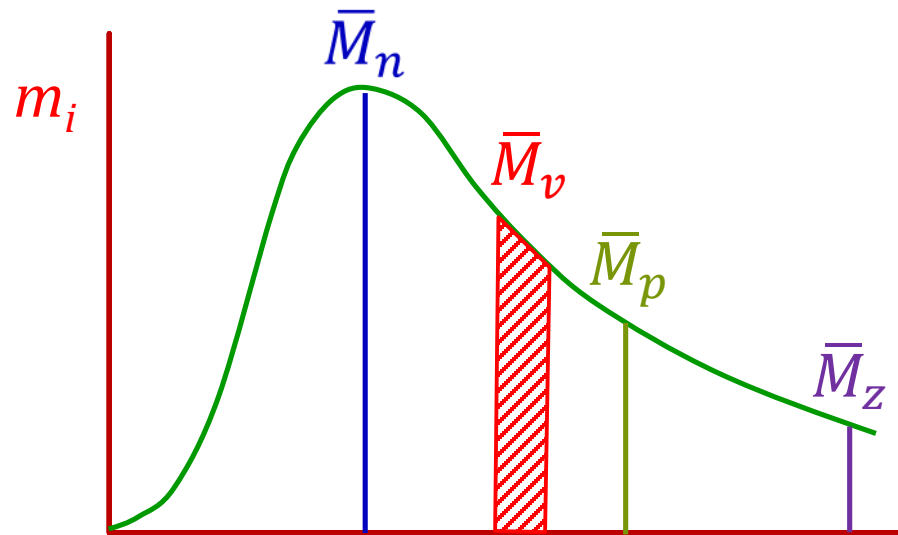
$\bar{M}_n$ – MM numérica média;

$\bar{M}_v$ – MM viscosimétrico médio;

$\bar{M}_p$ – MM ponderal médio;

$\bar{M}_z$ – MM z-médio.

Curva típica da distribuição de massa molecular polimérica.



$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i (m_i / M_i)}$$

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

$$\bar{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i m_i M_i^2}{\sum_i m_i M_i}$$

Onde, N_i é o número de moléculas com MM = M_i , e m_i é a massa das espécies com MM = M_i ; e a quantidade “ a ” varia de 0,5 a 0,8.

- ✓ Uma medida conveniente da largura da distribuição da MM, é o índice de polidispersão (IPD) = M_p/M_n .
- ✓ Correlação entre as MM médias e propriedades físicas:
 - M_n – pode afetar as propriedades de fragilidade, fluxo e compressão dos polímeros.
 - M_p – relacionado com as propriedades de força e resistência ao impacto.
 - M_z – relacionado ao alongamento e flexibilidade (elastômeros).
 - M_{z+1} – relacionado ao inchamento do fundido (extrusão).

Exemplo de contagem de tamanhos de cadeias poliméricas na obtenção da $\bar{M}_n$.

Seja a seguinte amostra polimérica:

Nº de cadeias	MM/cadeia (g/mol)	MM (g/mol)
2	1.000.000	2.000.000
5	700.000	3.500.000
10	400.000	4.000.000
4	100.000	400.000
2	50.000	100.000
$\Sigma = 23$		$\Sigma = 10.000.000$

$$\bar{M}_n = \frac{10000000}{23} = 434782,6 \approx 435.000 g/mol$$

EFEITO DA MASSA MOLECULAR NA PROPRIEDADES

Este efeito é bem representado pelos homólogos do alcano de fórmula geral $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$.

Nº de C na cadeia (n)	Estado físico e propriedade	Aplicação
1-4	Gás	Gás de cozinha
5-11	Líquido	Gasolina
12-16	Líquido de viscosidade média	Querosene
17-25	Líquido de viscosidade alta	Óleos e graxas
26-50	Sólido cristalino	Ceras parafínicas das velas
51-1000	Sólido semi-cristalino	Revestimentos e adesivos
1001-5000	Sólido plástico tenaz	Polietileno de recipientes
3 a 6×10^5	Fibras	Tecidos

DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES POLIMÉRICAS DA SUA MM

-  propriedade aumenta
 propriedade diminui
 muda pouco

	Resistência a tração	Alongamento	Resistência no escoamento	Tenacidade	Fragilidade	Dureza	Resistência a abrasão	Temperatura de amolecimento	Viscosidade do fundido	Adesão	Resistência química	Solubilidade
Aumento da MM												
IPD estreita												

ESTADO AMORFO E CRISTALINO

Formas do estado sólido polimérico

- ✓ Amorfo
- ✓ Cristalino

Transições

- Vidro ↔ Líquido: Termodinâmica e mecanística
- Cristal ↔ Líquido: Termodinâmica, cinética e estrutural

Aspectos a serem considerados nas análises das fases poliméricas

- Ordem versus Desordem
- Sólido versus Líquido
- Termodinâmico versus Cinético

ESTADO AMORFO E CRISTALINO

- ✓ Os polímeros amorfos com grupos volumosos irregulares são raramente cristalizáveis. A menos que técnicas especiais sejam usadas, os polímeros raramente são 100% cristalinos.
- ✓ A combinação de estruturas amorfas e cristalinas varia com a estrutura do polímero e as condições precisas que foram impostas sobre o material.
- ✓ As razões principais do porque os polímeros amorfos passam do estado sólido vítreo para um estado plástico mais flexível são a presença de energia suficiente e o volume não ocupado.

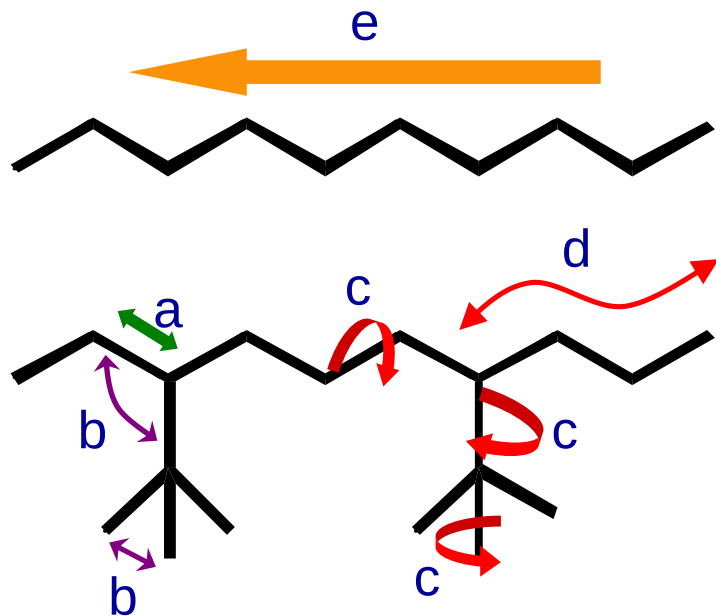
ESTADO AMORFO E CRISTALINO

- ✓ O estado **cristalino** em polímeros é definido como um empacotamento das moléculas onde há um arranjo tridimensional ordenado.
- ✓ Estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de **células unitárias**, o que freqüentemente é muito complexo.
- ✓ Quando há uma disposição desordenada das moléculas (como nos líquidos) temos um estado **amorfo**.
- ✓ A flexibilidade dos polímeros **amorfos** é muito reduzida quando eles são resfriados abaixo de uma temperatura de transição característica chamada de **temperatura de transição vítrea** (T_g).

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

- ✓ É definida de vários modos.
- ✓ Em um sentido amplo é o início de movimentos em pequena escala na cadeia polimérica.
- ✓ É influenciada pela estrutura química, em particular pela presença de grupos laterais volumosos.
- ✓ É uma região de mudança de propriedade rápida.
- ✓ É crítica para o processamento, estoque (envelhecimento) e uso dos materiais poliméricos.
- ✓ A massa molecular também influencia a T_g .

MOVIMENTOS MOLECULARES EM UMA CADEIA POLIMÉRICA



a. Estiramento

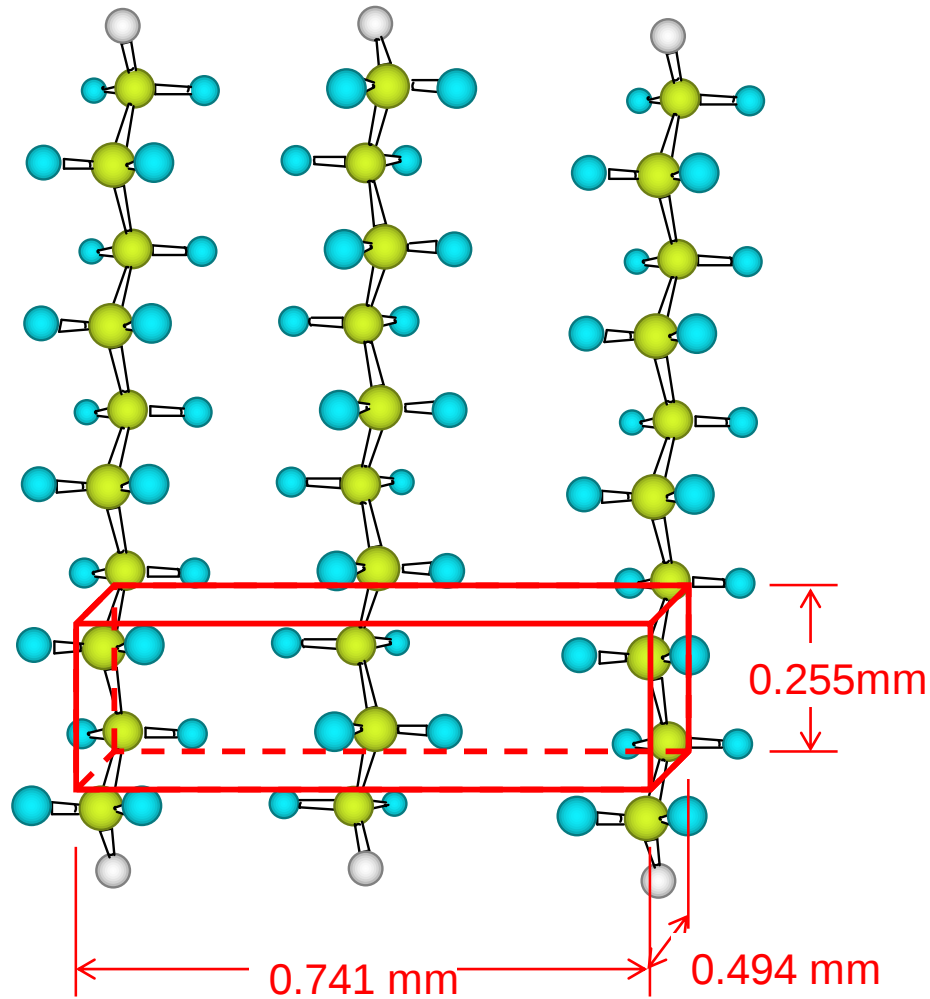
b. Flexão

c. Rotação

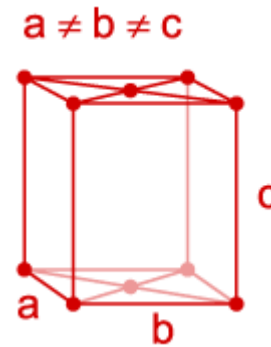
d. Movimento coordenado

e. Deslizamento

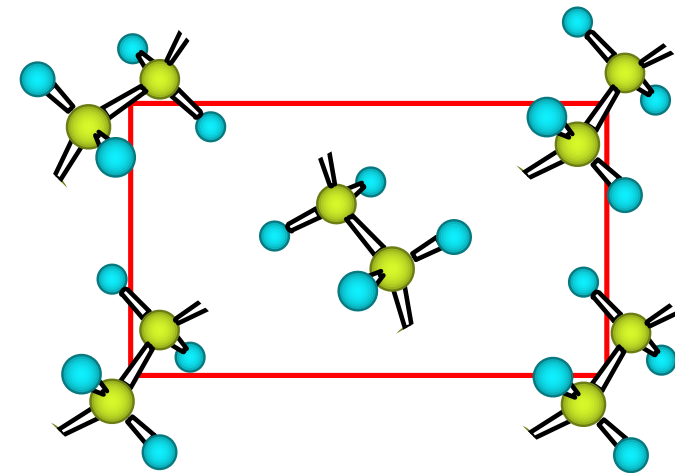
Arranjo molecular de cadeias de polietileno (PE) em uma célula unitária **ortorrômbica**.



Vista em perspectiva



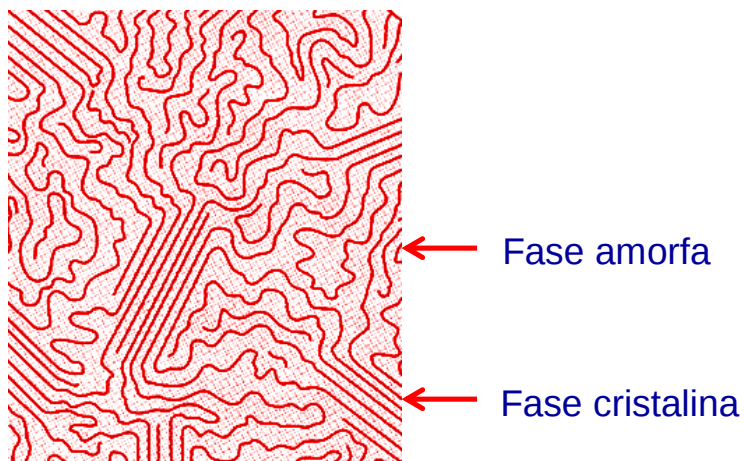
Ortorrômbico de base centrada



Vista ao longo do eixo da cadeia

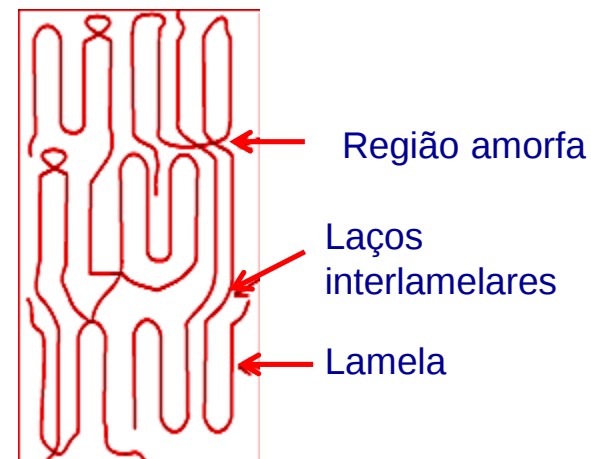


MODELOS PARA AS ORGANIZAÇÕES DAS CADEIAS POLIMÉRICAS

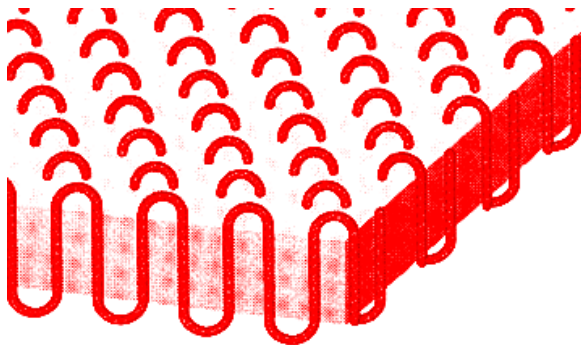


Modelo da micela franjada

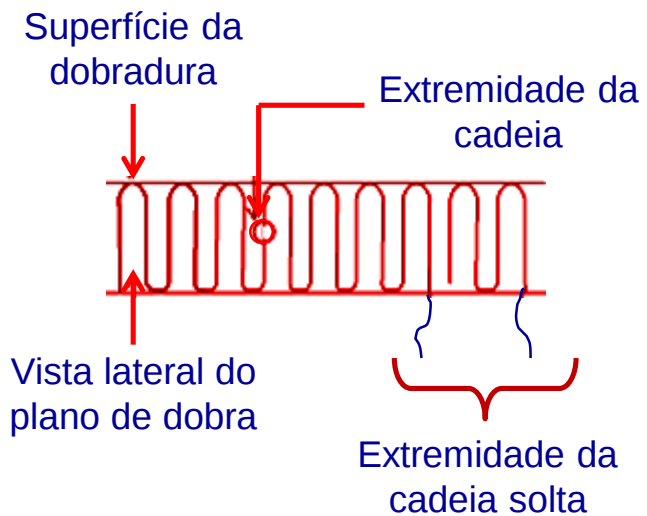
Cristalito $\approx 100 \text{ \AA}$



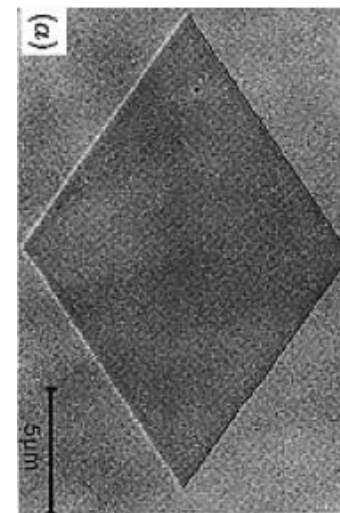
Modelo interlamelar amorfo



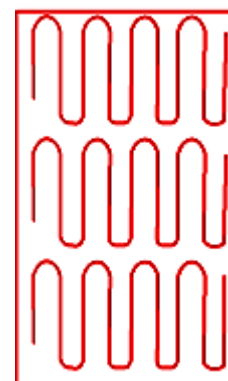
Modelo da lamela dobrada



Dobradura regular da cadeia



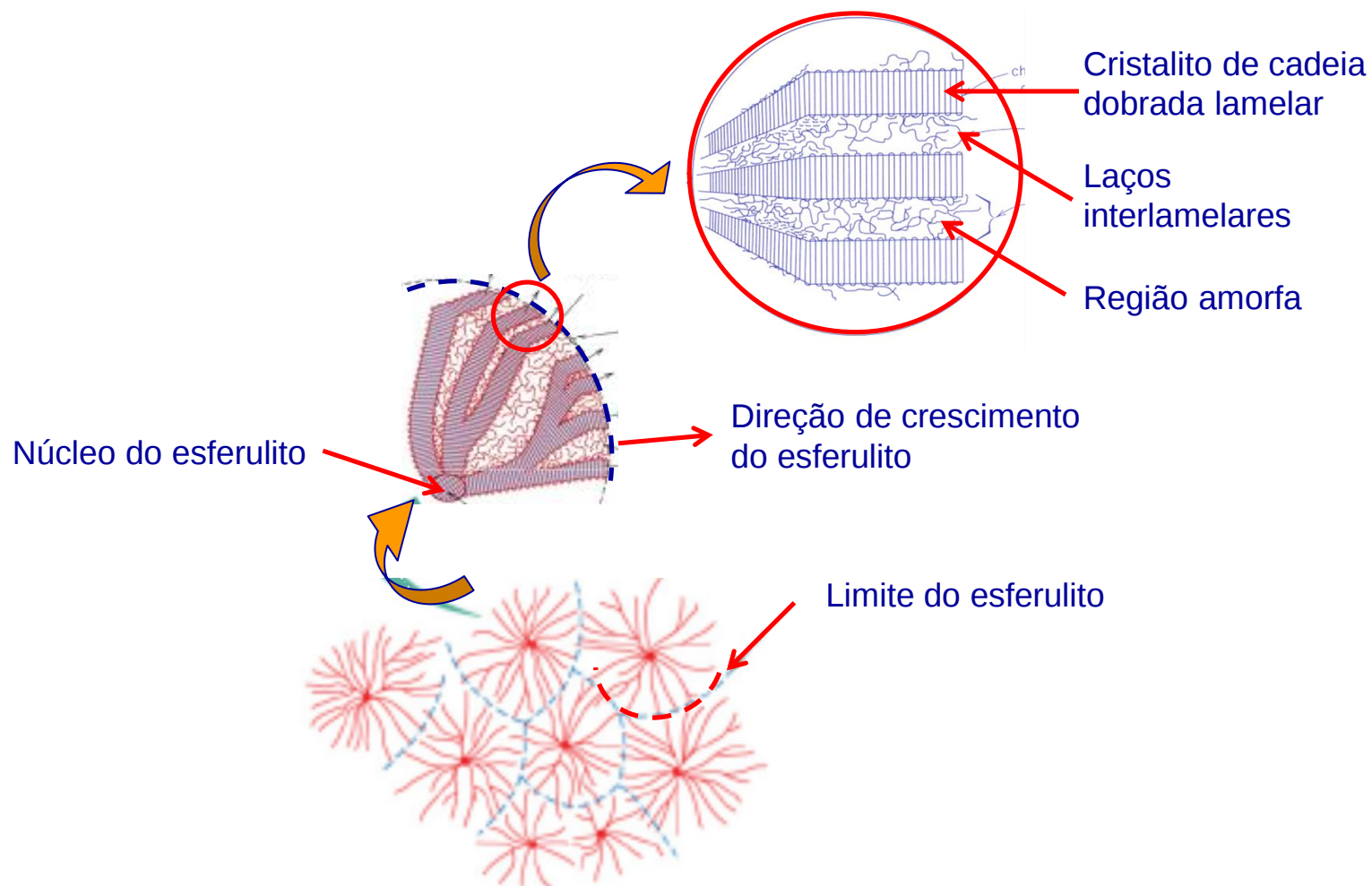
Mono cristal



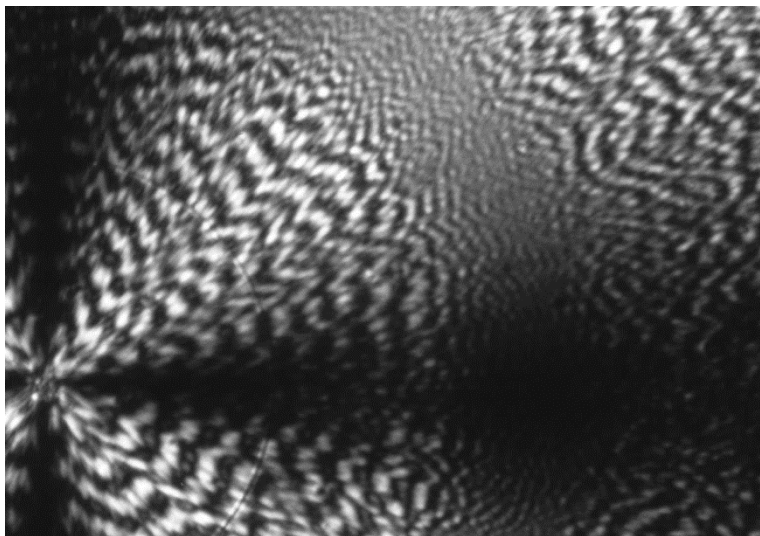
Empilhamento ideal dos cristais lamelares



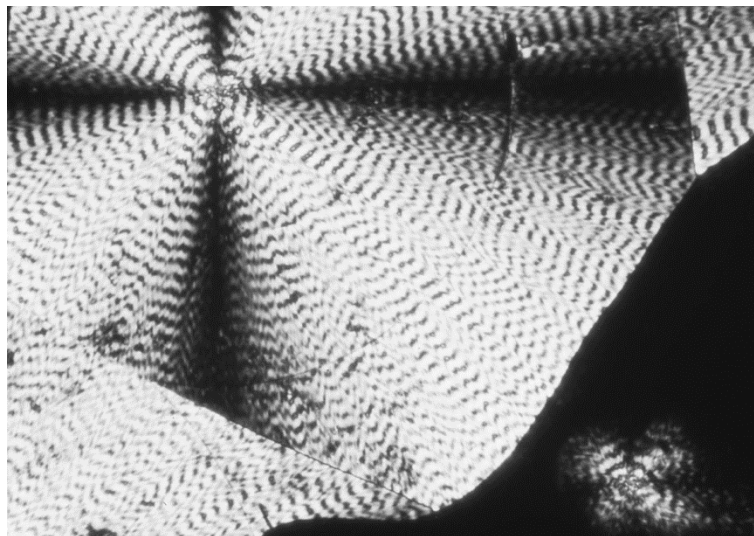
Etapas de formação de esferulitos por empilhamento de lamelas



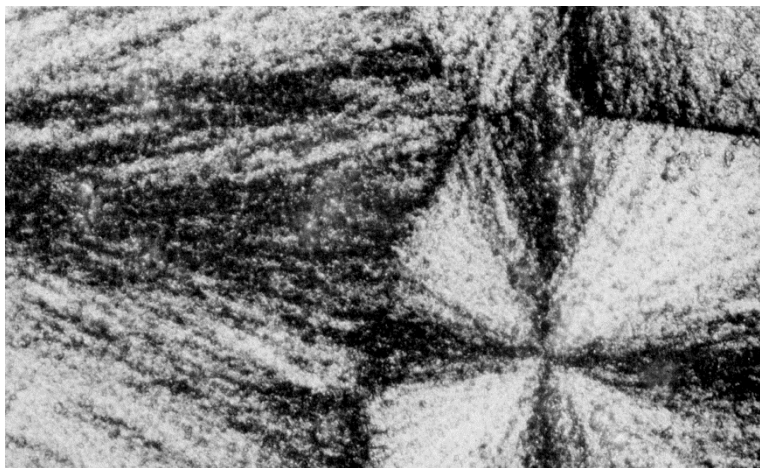
Estrutura de esferulitos



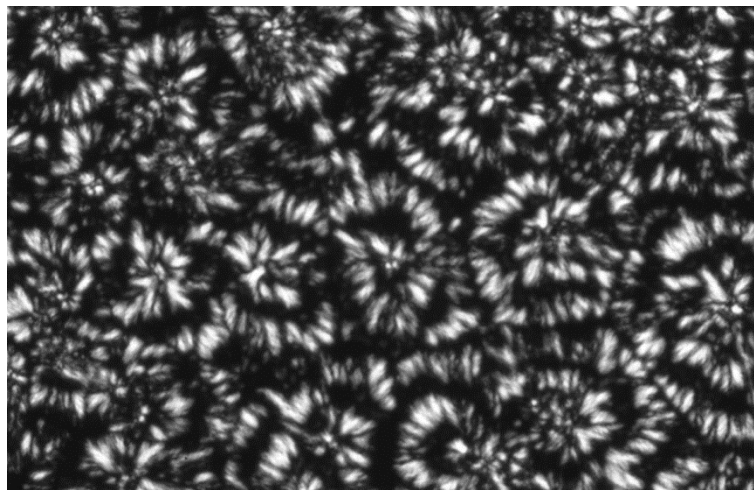
PHB



PHB



PHB/PLA-co-PEG



PVA/PLA-co-PEG

Os esferulitos variariam em:

- Tamanho
- Distribuição
- Tipo
- Grau de perfeição

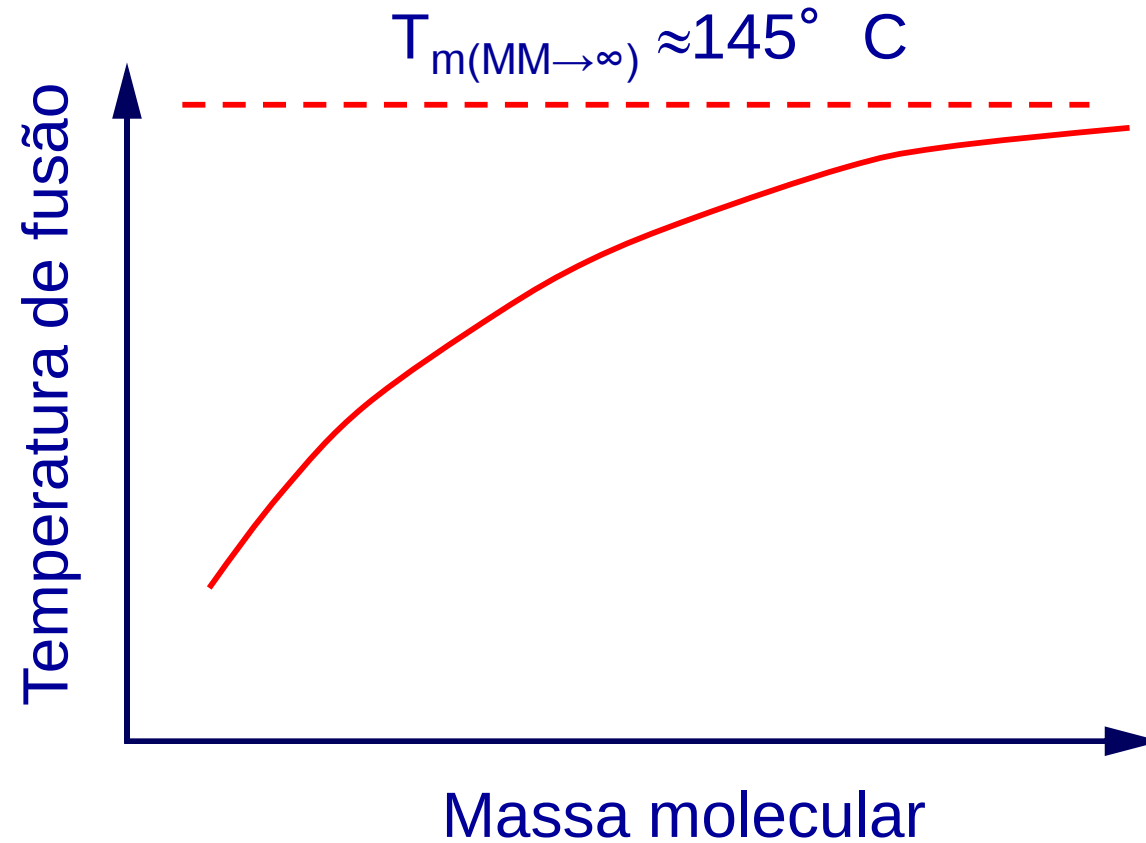
As características dos esferulitos dependem:

- Condições de formação:**
 - Temperatura de cristalização
 - Taxa de resfriamento
 - Pressão
 - Aditivos
- Pós-cristalização:**
 - Deformação
 - Recozimento (Temperatura e tempo)

FUSÃO DOS CRISTAIS POLIMÉRICOS

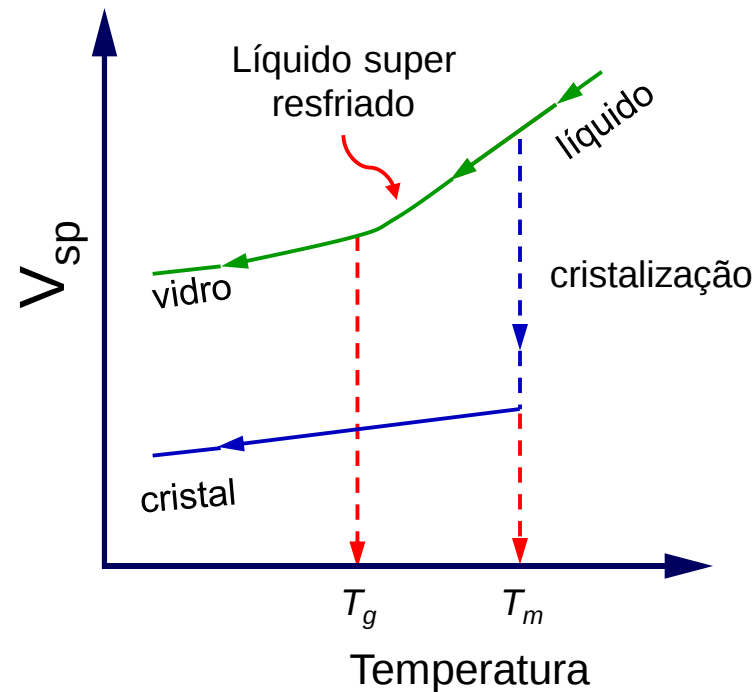
A fusão dos cristais de um polímero tem características muito mais **distintas** e **complexas** daquelas de cristais de compostos de massa molar menor.

- ✓ Não é possível definir uma simples temperatura para a amostra do polímero; geralmente, a fusão ocorre numa faixa larga de temperatura.
- ✓ O comportamento da fusão depende da história da amostra e em particular da temperatura de cristalização.
- ✓ A fusão também depende da taxa com que a amostra foi aquecida.

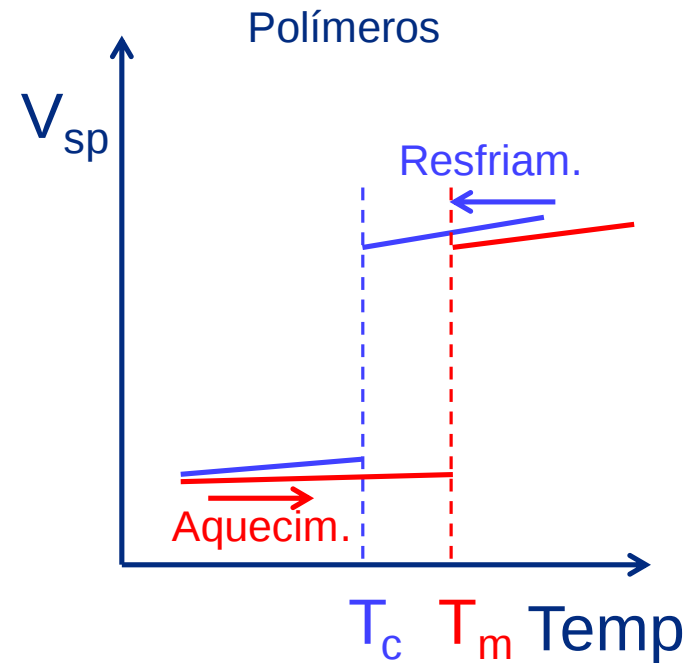
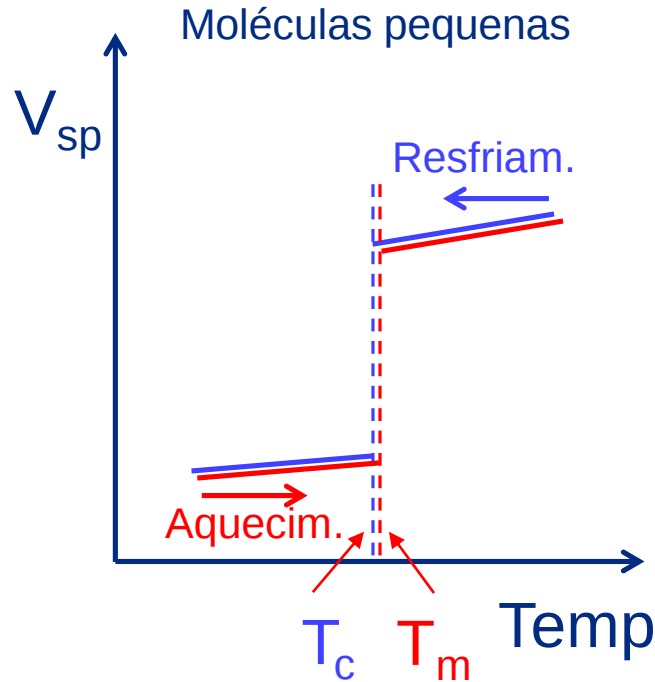


Temperatura de fusão (T_m) versus massa molecular da série homóloga de alcanos. O valor que tende a uma assintótica de $\approx 145^\circ \text{ C}$ é aquele que os PEAD apresentam.

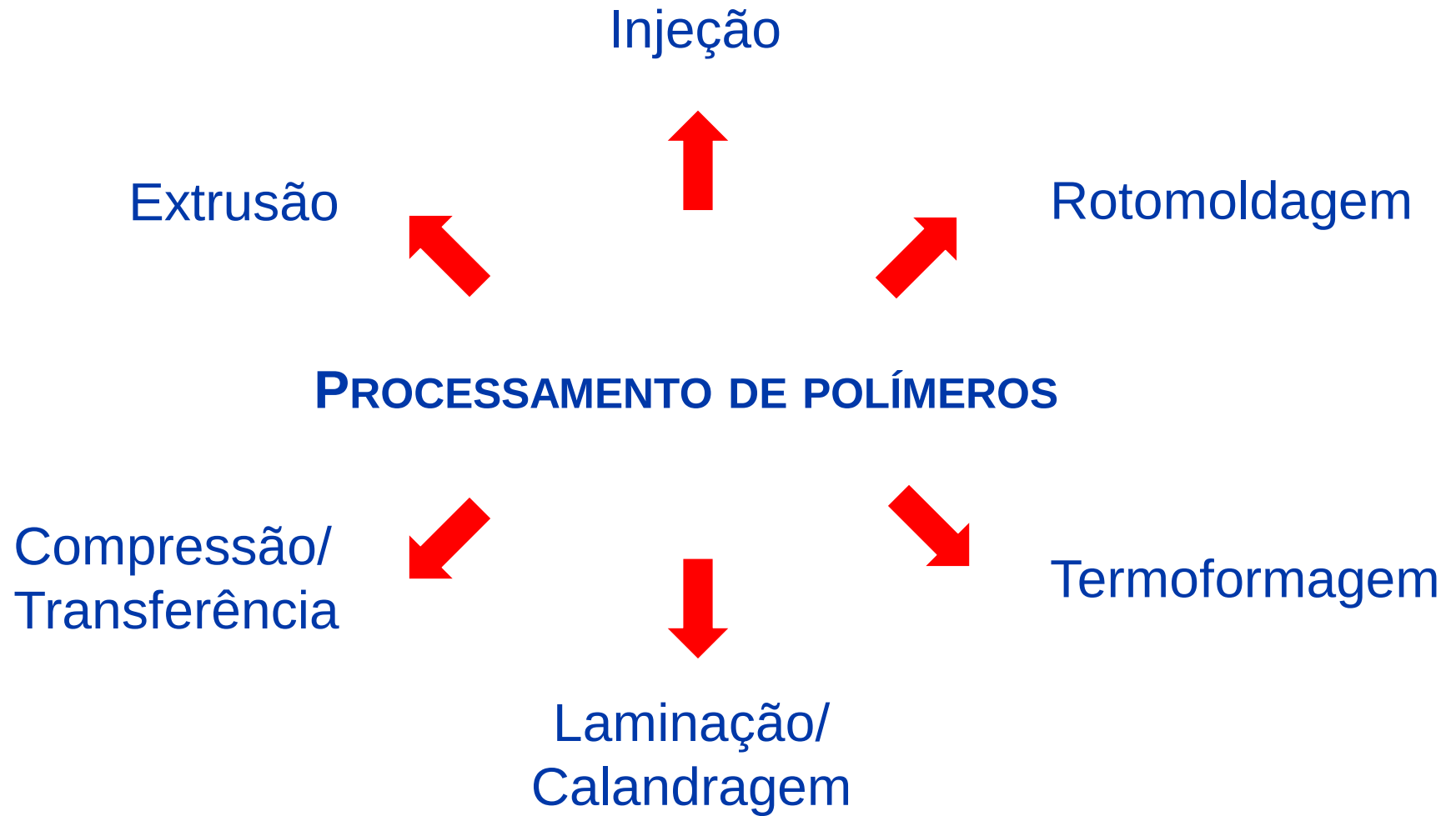
Ilustração esquemática de possíveis mudanças no volume específico (V_{sp}) de um polímero com a temperatura.



O que é o super resfriamento?



O super resfriamento é um processo em que há a supressão da cristalização devido a competição entre o tempo de resfriamento e aquele de cristalização do polímero.



Processamento de polímeros

- ✓ Processo pelo qual as matérias-primas são convertidas em produtos com a forma e as propriedades desejadas.
- ✓ **Resinas termoplásticas** são geralmente fornecidas como grânulos, pó, ou flocos, de diversos tamanhos e podem conter os aditivos desejados. Elas são aquecidas bem acima da T_g ou T_m , até atingir a viscosidade adequada ao processo que lhe dará a forma. No resfriamento a estrutura é “bloqueada” ao nível micro e macro.
- ✓ As matérias prima dos **termorrígidos** são geralmente fornecidas como oligômeros ou pré-polímeros fusível e/ou fluido ou polímeros não reticulados os quais são subsequentemente reticulado formando o artigo termorrígido.

TÉCNICAS DE CONFORMAÇÃO

- 1) Completo preenchimento das cavidades de um molde:
 - ✓ Moldagem por Injeção: termoplásticos, elastômeros,
 - ✓ Moldagem por transferência e por compressão: termorrígidos.
- 2) Produção contínua de um produto com uma seção transversal constante:
 - ✓ Extrusão: elastômeros, plásticos;
 - ✓ Extrusão de Filmes/Tubular,
 - ✓ Laminação/Calandragem,
 - ✓ Revestimento/Esmaltatriz.

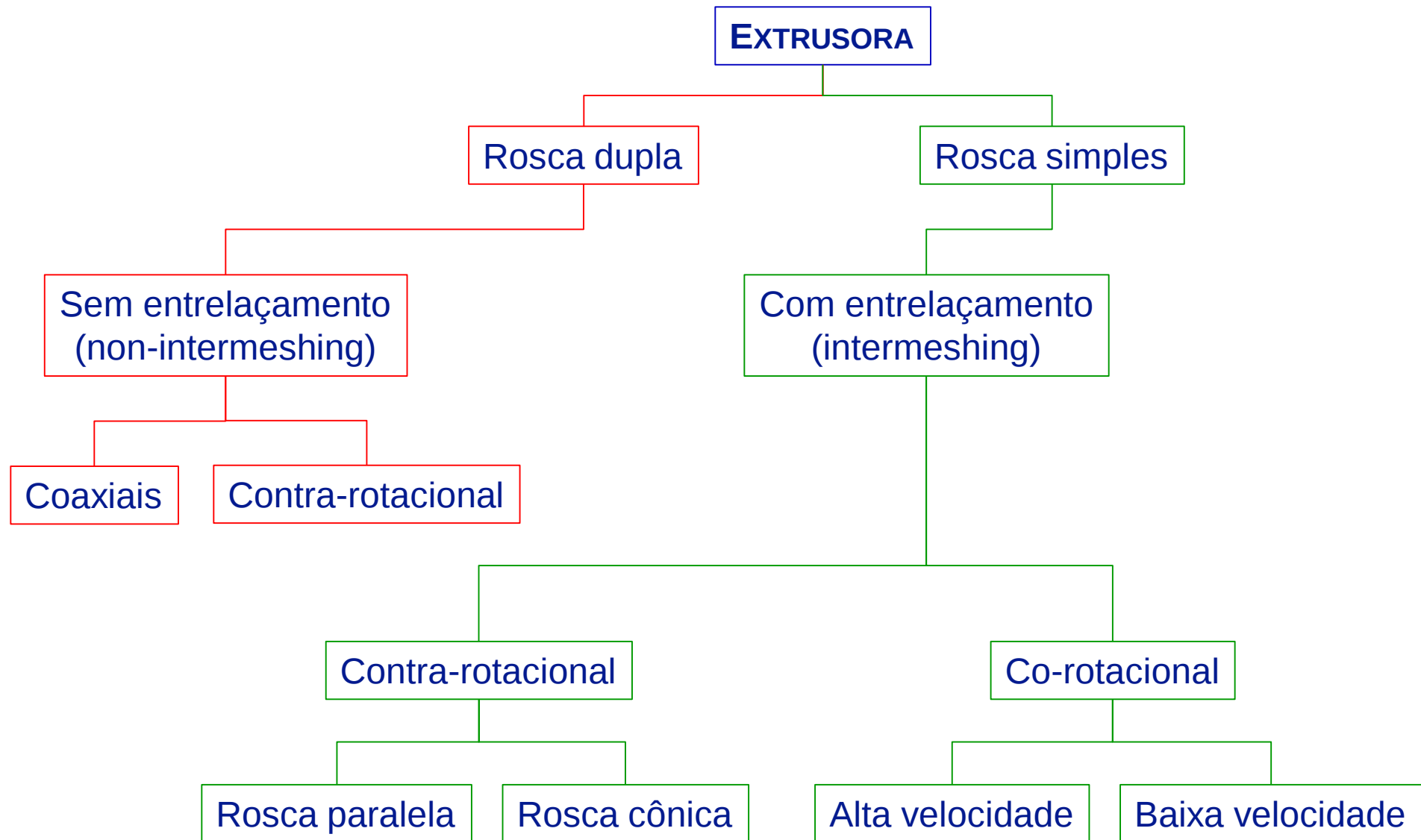
TÉCNICAS DE CONFORMAÇÃO

- 3) Conformação de um polímero deformável contra uma superfície de um molde:
 - ✓ Termoformagem a vácuo,
 - ✓ Moldagem por sopro: termoplásticos.
- 4) Formação gradual da camada de polímero contra a superfície de um molde:
 - ✓ Rotomoldagem: termoplásticos.
- 5) Outras técnicas:
 - ✓ Colagem, Soldagem (termoplásticos), Moldagem Manual (compósitos).

EXTRUSÃO

- O processo de extrusão é muito importante para a produção de produtos com comprimentos contínuos.
- Pode-se dizer que é o “coração” do processamento de plásticos em muitas indústrias.
- A extrusão é realizada em uma ou mais roscas rotacionais dentro de um cilindro. 

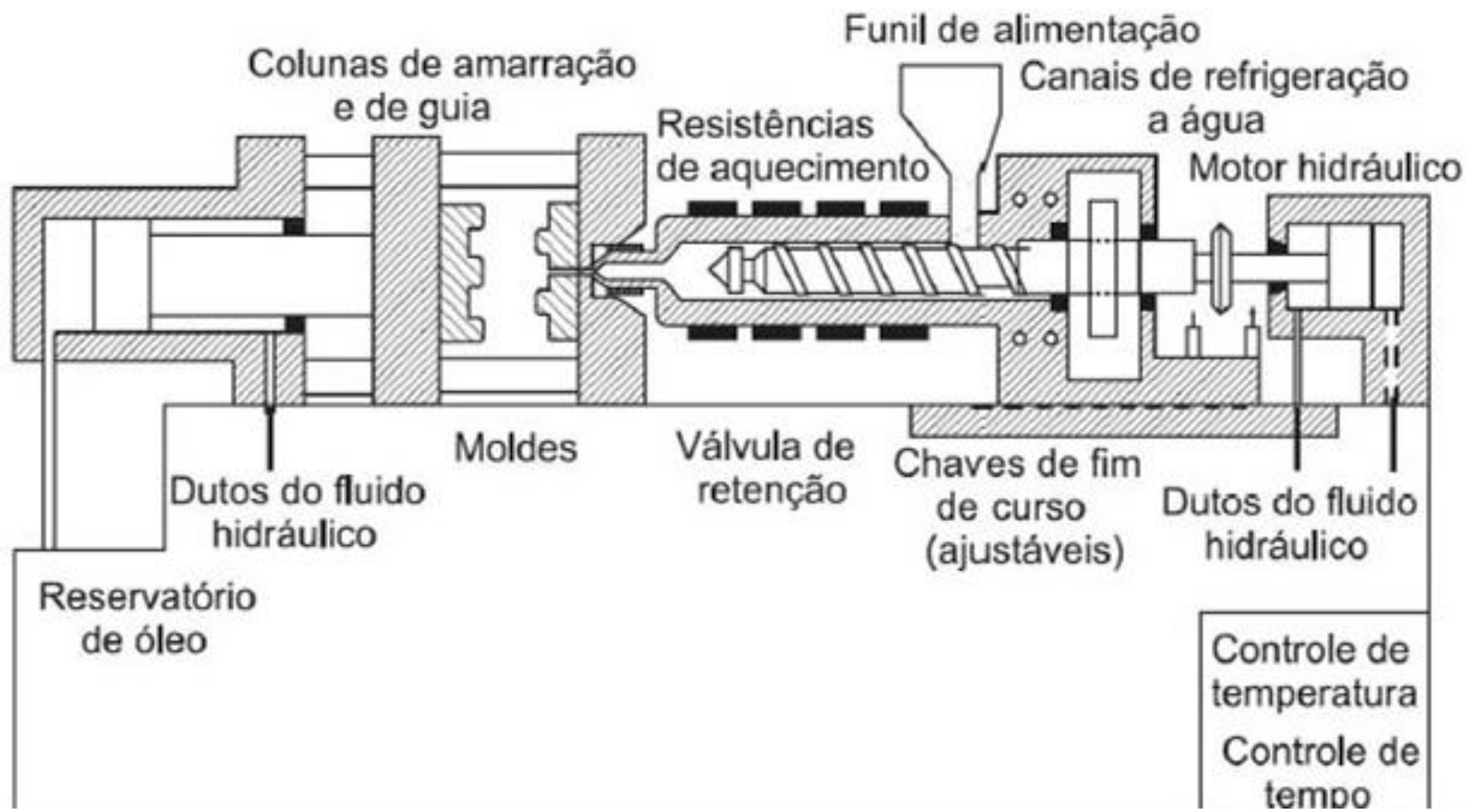
CLASSIFICAÇÃO DAS EXTRUSORAS



MOLDAGEM POR INJEÇÃO

- É um processo descontínuo na fabricação de peças, ou artefatos, termoplásticos moldados; a cada ciclo de injeção, o molde é aberto para a remoção da peça moldada.
- O material termoplástico granulado é aquecido e homogeneizado a temperaturas acima de sua fusão, ou amolecimento, e transportado sob pressão para preenchimento das cavidades do molde.

Representação esquemática do processo de injeção



PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS

O processamento dos polímeros termorrígidos é geralmente feito em duas etapas:

- Preparação da composição reativa contendo polímero de MM baixa (líquido) (algumas vezes chamado pré-polímero).
- Processamento e cura (reticulação, vulcanização) do “pré-polímero” para obter uma peça dura e rígida, geralmente em um molde que tem a forma da peça acabada.
 - ✓ A etapa de “cura” pode ser realizada através de aquecimento, ou pela adição de catalisadores, em geral com a aplicação de pressão.
 - ✓ Durante a “cura” ocorrem mudanças químicas e estruturais em escala molecular, com formação de ligações cruzadas ou reticuladas.

POLÍMEROS VERSUS AMBIENTE

A solução dos efeitos ambientais dos materiais poliméricos pode ser:

- Aterro sanitário
- Incineração
- Reciclagem
 - ✓ Primária - REUSO
 - ✓ Secundária - MECÂNICA
 - ✓ Terciária - QUÍMICA
 - ✓ Quaternária - TÉRMICA

Os **termorrígidos** apresentam problemas de reciclagem maior do que os termoplásticos; eles não podem ser reprocessados por fusão como nos **termoplásticos**. Porém, eles podem ter soluções. Por exemplo, granular e reusar em:

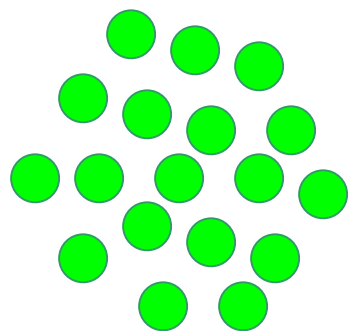
- ✓ Produtos de pavimentação de estradas,
- ✓ Concreto tradicional,
- ✓ Carga,
- ✓ Recuperação de energia.

BIBLIOGRAFIA

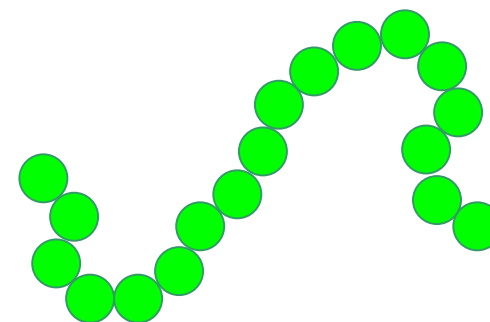
William D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering – An Introduction, John Wiley, NY, 8^a ed (2010), Cap. 14 e 15.

JANSSEN, L P B; SMITH, John M. – *A comparison between single and twin screw extruders.*

ANEXO



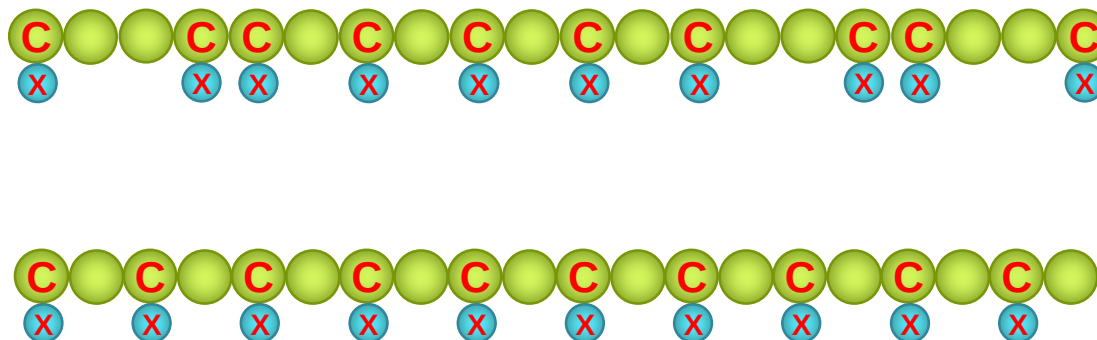
monômero

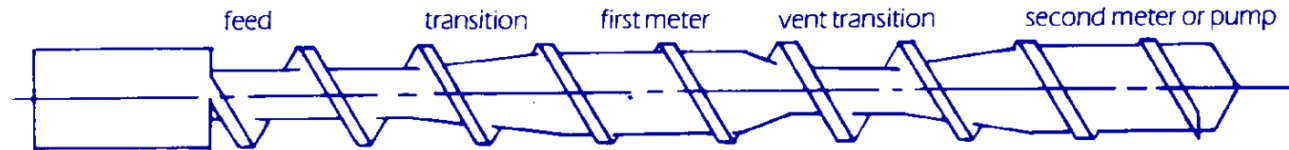
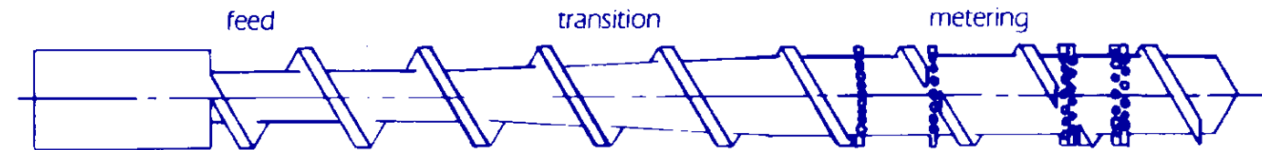
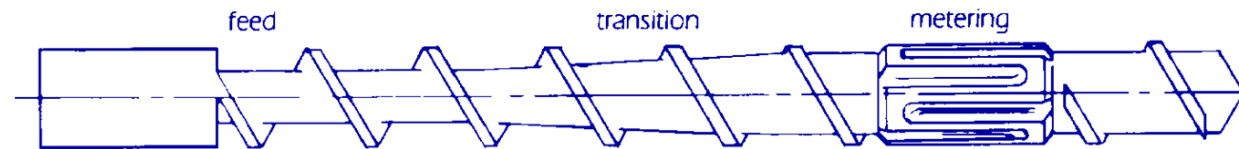
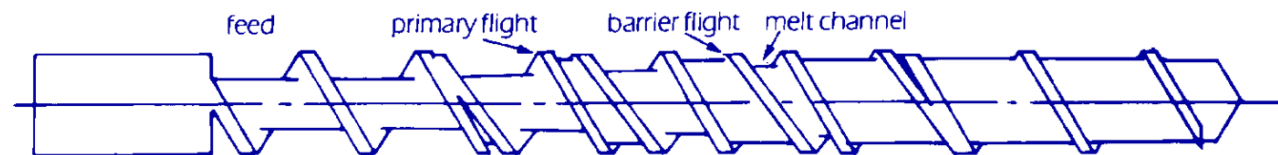


polímero



POLIMERIZAÇÃO



**Metering screw****Two stage screw****Pin mixing screw****Maddock mixing screw****DSB™ Barrier screw****VPB® Barrier screw**