

USP

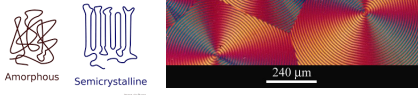


ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISCIPLINA:
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS II (SMM 0194)

PROFA. COLAB. DRA. JULIANA MARA PINTO DE ALMEIDA
julianamara@ifsc.usp.br SALA 35646
CV: <http://lattes.cnpq.br/7830925338249360>

1



Amorphous Semicrystalline

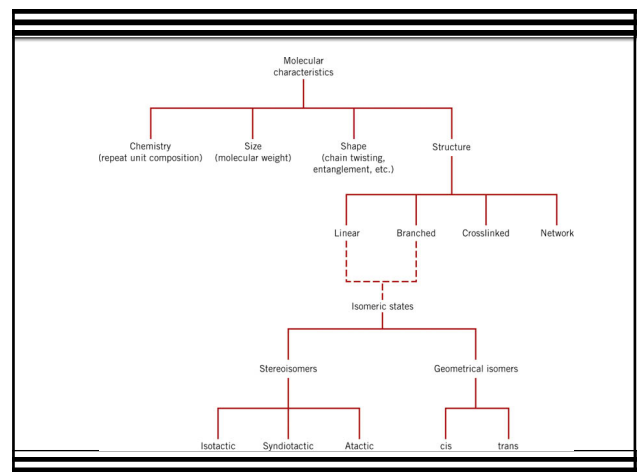
AULA 4 – CRISTALIZAÇÃO (CINÉTICA)
PROCESSAMENTO

2

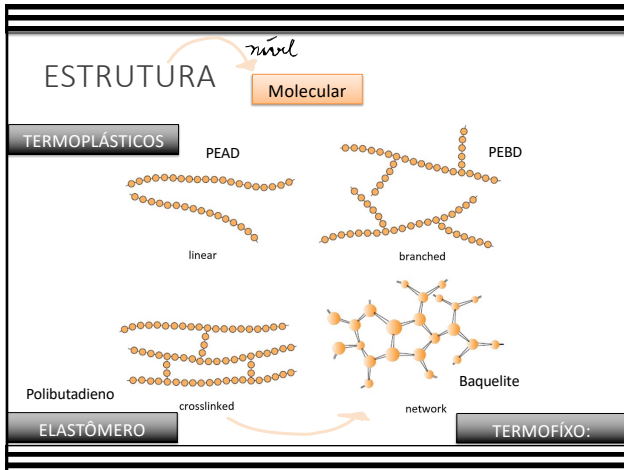
LAST CLASS...



3



4



5

ESTEREOISOMEROS

Taticidade – estereoregularidade da cadeia

isotático – todos os grupos **R** no mesmo lado da cadeia

$$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | & | & | & | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ | & | & | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} \end{array}$$

sindiotático – grupos **R** em lados alternados da cadeia

$$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{R} \\ | & | & | & | & | & | & | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ | & | & | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{H} \end{array}$$

atático – grupos **R** orientados ao acaso ("randômica")

$$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | & | & | & | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ | & | & | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{R} \end{array}$$

6

ISOMEROS GEOMÉTRICOS (CIS E TRANS)

Quando o polímero tem ligações duplas entre os átomos de carbono existe outro tipo de rearranjo geométrico.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2- \quad -\text{CH}_2- \end{array}$$

cis

cis-isopreno
(borracha natural)

Grupos posicionados de um mesmo lado da cadeia

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2- \quad \text{H} \end{array}$$

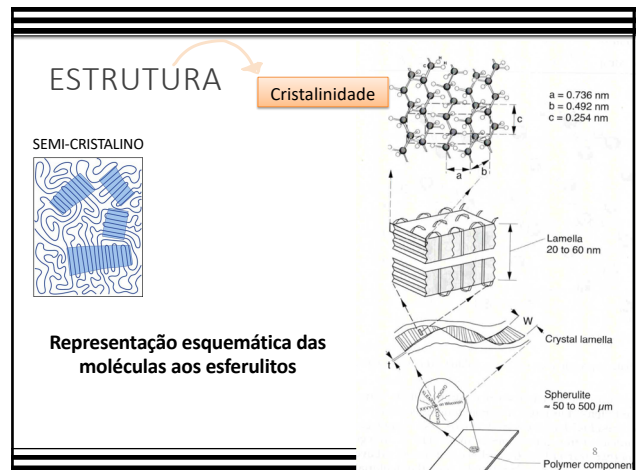
trans

trans-isopreno
(gutta percha)

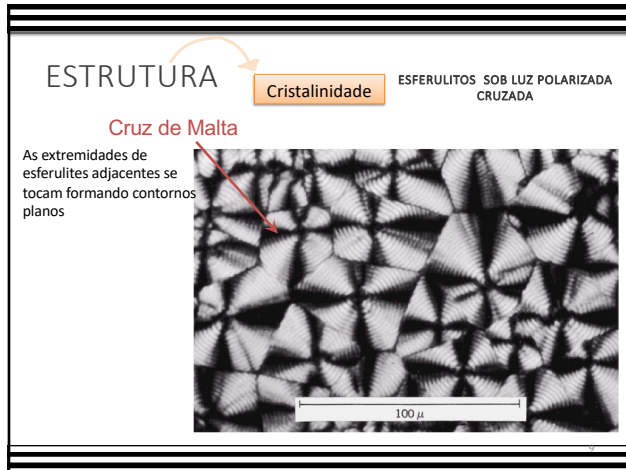
Grupos posicionados em lados opostos da cadeia

O material com configuração cis é muito elástico e o material com configuração trans é bastante resistente.

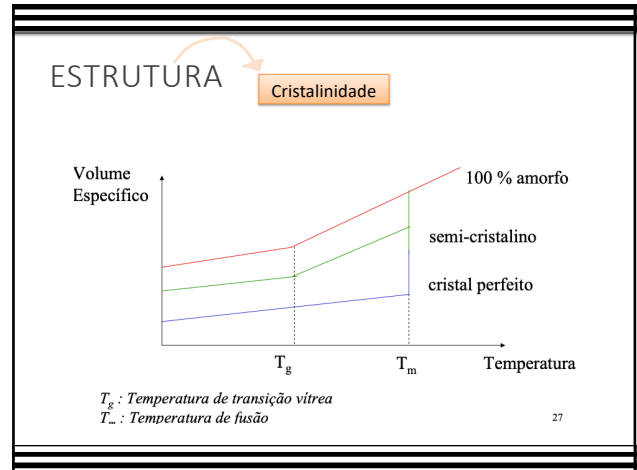
7



8



9



10

Determinar **GRAU DE CRISTALINIDADE**

POLÍMERO SEMI-CRISTALINO: contém uma fase amorfa e uma fase cristalina

A forma mais prática é por meio da determinação do volume específico. (O volume específico é o inverso da densidade).

O volume específico das frações cristalina e amorfa são v_c e v_a . Então x é a fração da massa que é cristalina e $(1-x)$ é a fração da fase amorfa. O volume específico do material é dado por:

$$V = XV_c + (1 - X)V_a \quad X = \frac{V_a - V}{V_a - V_c}$$

11

Determinar **GRAU DE CRISTALINIDADE**

Tomando a densidade para a determinação do grau (%) de cristalinidade em massa, temos:

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c (\rho_e - \rho_a)}{\rho_e (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

No qual:

- ρ_e = densidade do polímero que se quer determinar;
- ρ_a = densidade de um polímero totalmente amorfo;
- ρ_c = densidade de um polímero 100% cristalino.

12

GRAU DE CRISTALINIDADE



- Nível de cristalização de determinado material polimérico
- Habilidade de cristalização do polímero
- Afeta as propriedades: +cristalinos são mais resistentes (prop. mecânica, térmica, deteriorativa)

O Grau de cristalinidade é influenciado principalmente por:

Fatores estruturais

Condição de processamento

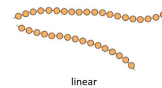
13

GRAU DE CRISTALINIDADE

Fatores estruturais

Conformação e configuração

Favorece a cristalização



Exemplos:

PEAD: 64-80% cristalinidade
PEBD: 42-53% cristalinidade

Cada ponto de ramificação é uma irregularidade que dificulta a cristalização

Taticidade:
Estereoregularidade

Isotático e sindiotático cristalizam facilmente

PP isotático: 50-80% cristal.
PP atático: amorfo

PS atático: amorfo

14

GRAU DE CRISTALINIDADE

Fatores estruturais

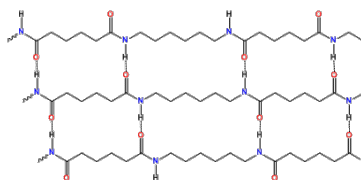
Conformação e configuração

Favorece a cristalização

Polaridade

Facilita a aproximação das cadeias devido interações intermoleculares

Exemplo:



15

GRAU DE CRISTALINIDADE

Fatores estruturais

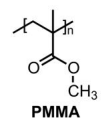
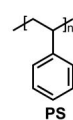
Conformação e configuração

Dificulta a cristalização

Grupos laterais

Grupos volumosos dificultam empacotamento regular das cadeias

Exemplos:



Copolimerização

Meros diferentes na cadeia; Maior a aleatoriedade maior a dificuldade de cristalização.

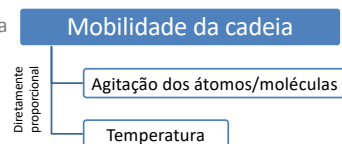
Copolímeros em bloco e alternado: tendência para cristalização
Aleatório e enxertado: amorfo

16

TRANSIÇÕES TÉRMICAS T_g, T_m e T_c

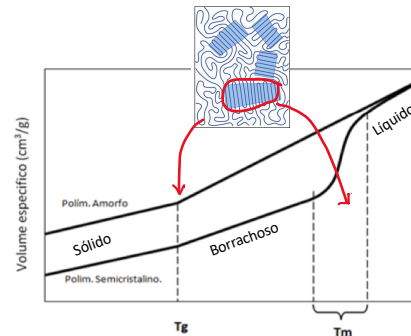
- T_g: Temperatura de transição vítrea
- T_m: Temperatura de fusão
- T_c: Temperatura de cristalização

- Relacionadas com a



17

TRANSIÇÕES TÉRMICAS T_g, T_m e T_c



18

TEMPERATURA DE FUSÃO T_m

- Transformação de um material sólido de estrutura ordenada em um líquido viscoso de estrutura desordenada.
- Temperatura de fusão (T_m) não apresenta um valor exato e sim um intervalo de valores.
- T_m depende do histórico da amostra (Ex.: em qual temperatura foi cristalizada).
- ↑ taxa de aquecimento → ↑ T_m

19

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA T_g

- Transição da parte amorfa de um material que caracteriza a passagem do estado vítreo para o estado borrachoso.
- Ocorre em polímeros amorfos e semicristalinos (fase amorfa somente)
- Durante o resfriamento, o material passa de líquido para borracha e em seguida para sólido rígido. Essa transição do estado borrachoso para o estado sólido rígido é determinada pela temperatura de transição vítrea (T_g).

20

RELÇÃO ENTRE Tg e Tm PARA POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

A fração amorfa dos polímeros cristalinos apresenta temperatura de transição vítrea que pode ser expressa como a razão entre a T_g (K) e a T_m (K) que observou-se empiricamente ser da ordem de :

$$\frac{T_g}{T_m} = 0,6$$

21

FATORES QUE AFETEM Tg e Tm

Aquilo que afeta a mobilidade da cadeia, afeta as temperaturas de transição

- Grupos aromáticos e ligações duplas na cadeia;
- Grupos laterais;
- Polaridade;
- Aumento do peso molecular
- Ramificações/cristalinidade

↓ Flexibilidade

↑ Tg e Tm

22

FATORES QUE AFETEM Tg e Tm

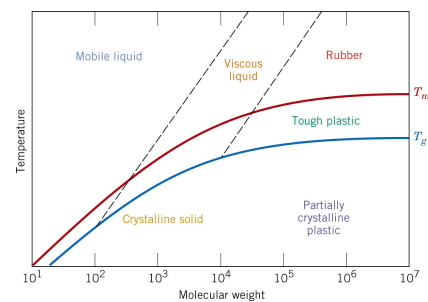
Aquilo que afeta a mobilidade da cadeia, afeta as temperaturas de transição

Material	Temperatura de transição vítrea (T_g) (°C)	Temperatura de fusão (T_m) (°C)
Polietileno (PEBD)	-110	115
Politetrafluoroetileno (PTFE)	-97	327
Polietileno (PEAD)	-90	137
Polipropileno (PP)	-18	175
Nailon 6,6	57	265
Polietileno tereftalato (PET)	69	265
PVC	87	212
Poliestireno (PS)	100	240
Polycarbonato (PC)	150	265

23

FATORES QUE AFETEM Tg e Tm

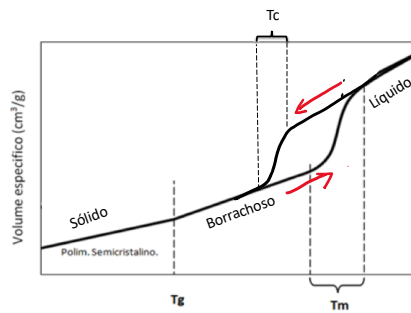
Efeito do peso molecular



24

TRANSIÇÕES TÉRMICAS

T_g, T_m e T_c

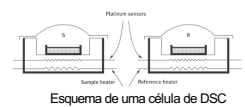
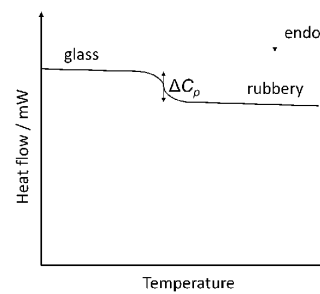


25

TRANSIÇÕES TÉRMICAS

T_g, T_m e T_c

Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e variação da capacidade calorífica da durante a transição



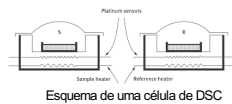
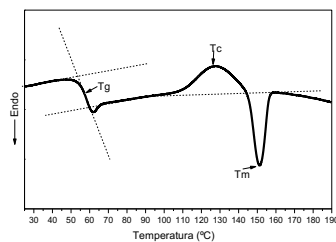
Esquema de uma célula de DSC

26

TRANSIÇÕES TÉRMICAS

T_g, T_m e T_c

Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e variação da capacidade calorífica da durante a transição



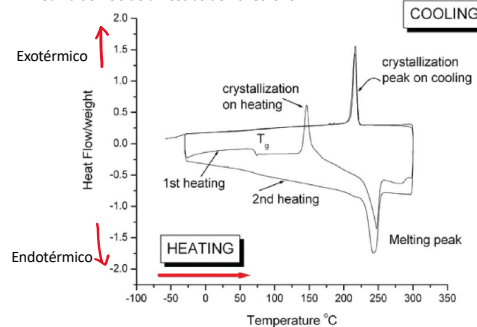
Esquema de uma célula de DSC

27

TRANSIÇÕES TÉRMICAS

T_g, T_m e T_c

Curva de DSC de amostras de Polietileno

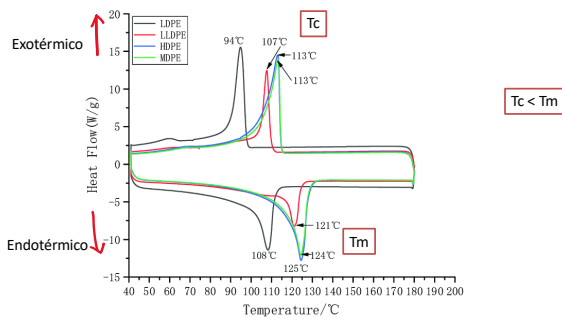


28

TRANSIÇÕES TÉRMICAS

T_g, T_m e T_c

Curva de DSC de amostras de Polietileno



29

TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO

T_c

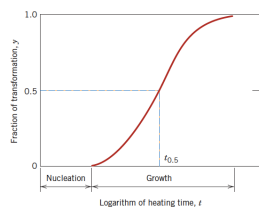
- Ocorre por nucleação e crescimento (semelhante aos metais):
 - Nucleação: Regiões enoveladas se tornam dobradas de forma ordenada e alinhada.
 - Crescimento: ordenação e alinhamento contínuo de outros segmentos de cadeia ou cadeias poliméricas. Ou seja, conjunto de cadeias ordenadas mantém sua espessura mas aumenta seu tamanho lateralmente. No caso de esferulitos, o seu raio aumenta de tamanho.

30

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Nucleação

Crescimento



Taxa de transformação $r = \frac{1}{t_{0,5}}$

A fração cristalizada, y é uma função do tempo, t de acordo com a equação de Avrami, abaixo:

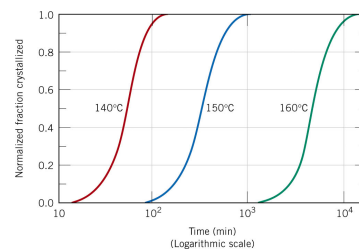
$$Y = 1 - \exp(-kt^n)$$

onde k e n são constantes independentes do tempo depende do sistema.

31

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

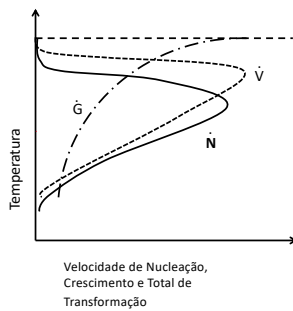
A relação entre a cristalização e o tempo (cinética) pode ser representada pela curva a seguir para o polipropileno, onde a fração cristalizada normalizada é representada em função do tempo em escala logarítmica obtida em várias temperaturas.



Aparentemente contraditório (taxa de transformação aumenta com a temperatura), mas ocorre porque nessa faixa de temperatura a transformação é controlada pela taxa de nucleação.

32

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO



Variação esquemática das velocidades de nucleação (N), crescimento (G) e total de transformação (V)

33

Observações:

A taxa de cristalização diminui com o aumento da massa molecular

A fração cristalizada normalizada toma como referência a taxa máxima possível para um certo polímero.

Dúvidas?

Intervalo?

34

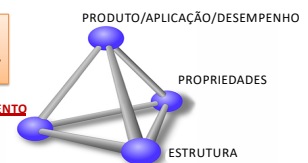
AULA 4 - PROCESSAMENTO DOS POLÍMEROS

35

PROCESSAMENTO

"Transformação de matérias-primas em produtos através de uma sequência de operações que modifica as características físicas, químicas e microestruturais dos sistemas"

PROCESSAMENTO



O **processamento** dos polímeros tem como objetivos principais dar forma final e produzir compostos (misturas) de polímeros com cargas aditivos ou outros polímeros.

36

PROCESSAMENTO

Lembrar:
Quais as etapas do
processamento de
materiais cerâmicos?

Em polímeros:
dar forma final e
produzir compostos
(misturas) de
polímeros com cargas
aditivos ou outros
polímeros.

37

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

Com relação a produção de produtos finais que envolve dar forma, existem dois métodos principais:

Termoplásticos

Dar forma por meio de aplicação calor (e pressão).
Material peletizado é forçado (T, P) a escoar para o interior, preencher e assumir a forma da cavidade de um molde.

Podem ser reprocessados (reciclável)

Termofixos e elastômeros

Dar forma por meio de reações de entrecruzamento.

Dois estágios: formação de um polímero linear de baixa massa molecular (líquido); cura: material torna-se duro e rígido, normalmente dentro de um molde

Nem sempre são recicláveis

38

38

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Compressão e moldagem por transferência

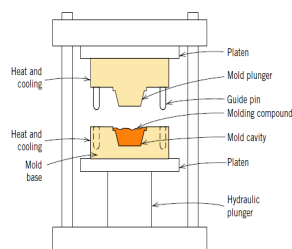


Figure 15.23 Schematic diagram of a compression molding apparatus. (From F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Copyright © 1984 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

39

39

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Injeção

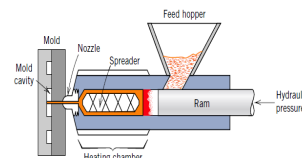


Figure 15.24 Schematic diagram of an injection molding apparatus. (Adapted from F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 2nd edition, Copyright © 1971 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

40

40

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Extrusão

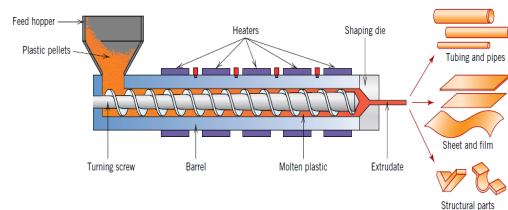


Figure 15.25 Schematic diagram of an extruder. (Reprinted with permission from Encyclopedia Britannica, © 1997 by Encyclopedia Britannica, Inc.)

41

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Extrusão de filmes

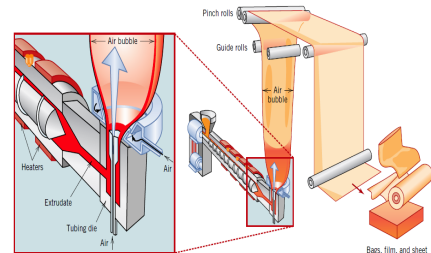
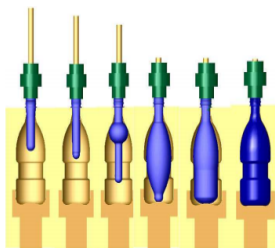


Figure 15.26 Schematic diagram of an apparatus that is used to form thin polymer films. (Reprinted with permission from Encyclopedia Britannica, © 1997 by Encyclopedia Britannica, Inc.)

42

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Sopro

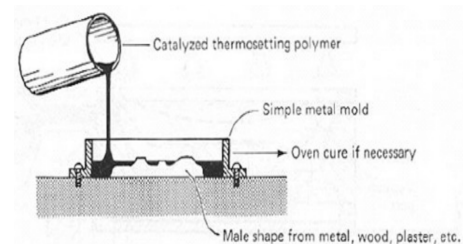


Fonte:
<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/automotiva/downloadsAutomot/d6matPolimMod2.pdf>

43

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Casting



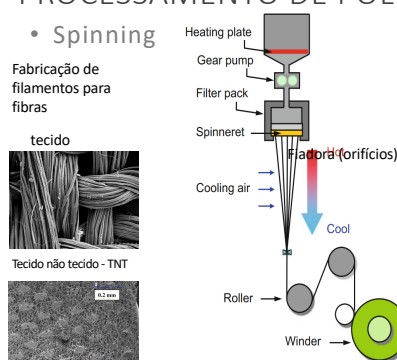
Fonte: <https://slideplayer.com/slide/4457649/>

44

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

• Spinning

Fabricação de filamentos para fibras



Fonte: Aranishi Y., Nishio Y. (2017) Cellulosic Fiber Produced by Melt Spinning. In: Blends and Graft Copolymers of Cellulosics. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham

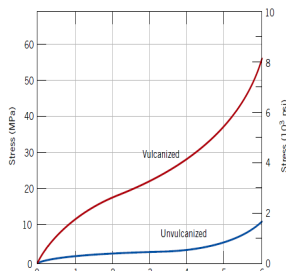
Fibras, geralmente PP, dispostas aleatoriamente coladas por calor/pressão

45

PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

VULCANIZAÇÃO

Reação química irreversível

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} + (m+n) \text{S} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{c} (\text{S})_m (\text{S})_n \end{array}$$


Pode ser deformado em 2xL₀ (temperatura ambiente) devido a pequena quantidade de ligações cruzadas.
- 5% peso de S

Elastômeros

46

ADITIVOS E PLASTIFICANTES

Os **aditivos** são substâncias adicionadas em pequenas quantidades aos polímeros (em geral até 5%) que tem como função conferir propriedades de interesse sem alterar as propriedades fundamentais (p. ex. módulo de elasticidade, limite de resistência, temperatura de transição vítrea).

Os **plastificantes** por outro lado alteram de forma drásticas as propriedades dos polímeros em especial abaixando a temperatura de transição vítrea, o módulo de elasticidade e reduzindo a temperatura de processamento e viscosidade do fundido.

47

ADITIVOS E PLASTIFICANTES

Melhoras as propriedades mecânicas, processabilidade, durabilidade, etc.

- **Gerais**
 - Melhoras as propriedades de um modo geral, incluindo abrasão, resistência ao impacto, reduzindo custo, etc.
- **Plastificantes**
 - Atornam o material mais ductil reduzindo a T_g
 - Comumente usado em composições de PVC, que em geral é frágil

48

ADITIVOS	
• Estabilizantes	• Antioxidantes • Protetores contra degradação UV
• Lubrificantes	• Adicionados para facilitar o processamento • Facilitam o deslizamento pela matriz
• Corantes	• Corantes ou pigmentos
• Retardadores de chama	• A maioria dos polímeros é inflamável na sua forma pura, exceto Cl/F • Atuam pela formação de reação química que cause resfriamento na região de combustão