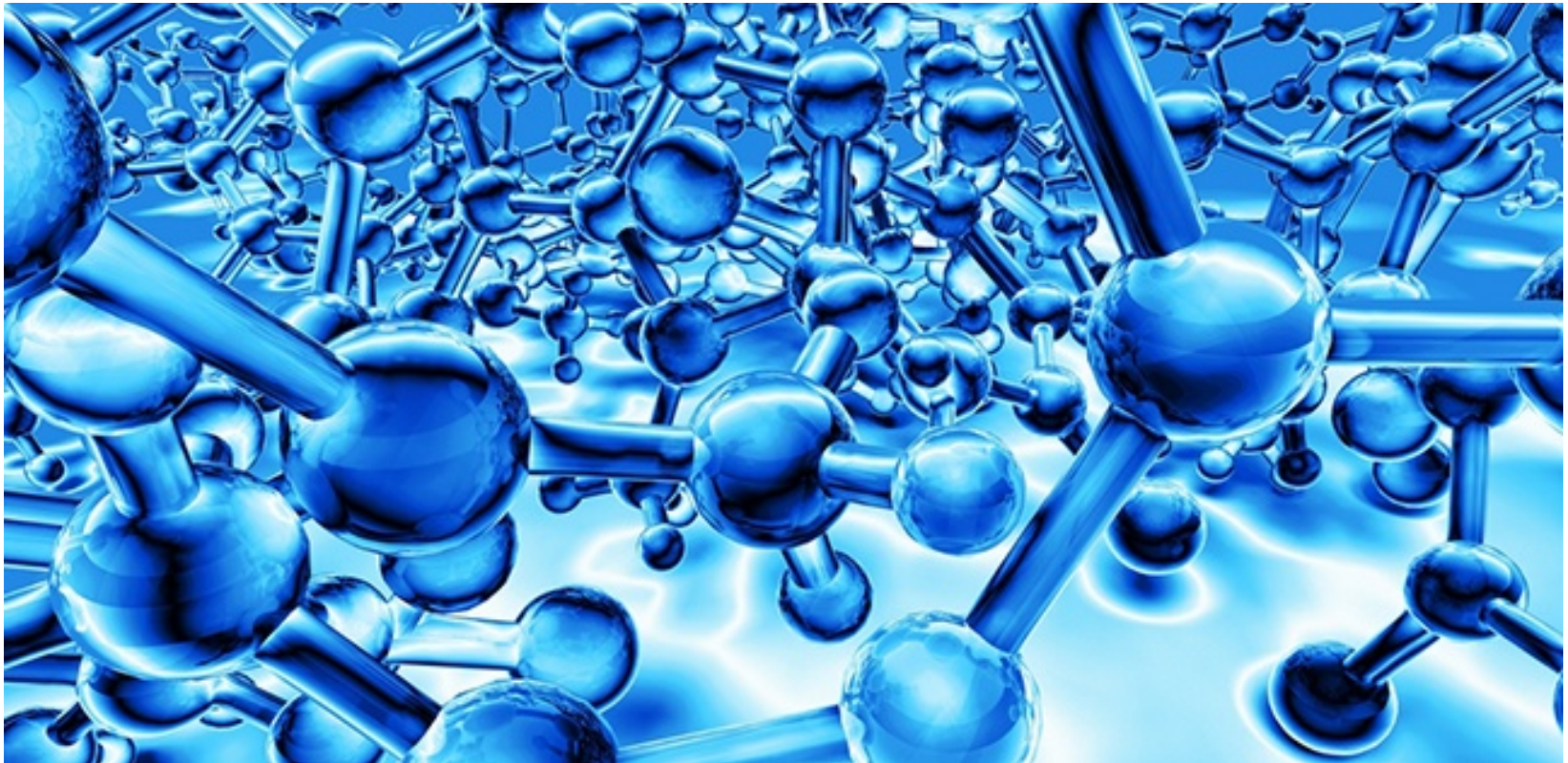


# *CM II – SMM0194 – Polímeros*

## *Parte II – Propriedades Aplicações e Processamento*





## ***Aula 11: Os principais tipos de materiais poliméricos***

Existe uma grande variedade de tipos diferentes de materiais poliméricos que são aplicados em uma grande gama de possibilidades. Essa grande diversidade de tipos e de possíveis aplicações deriva das possibilidades de estrutura e composição que os materiais poliméricos apresentam.

Dentre os principais tipos de materiais poliméricos estão: os plásticos, elastômeros, fibras, revestimentos, adesivos, espumas, filmes.

# Tipos de polímeros

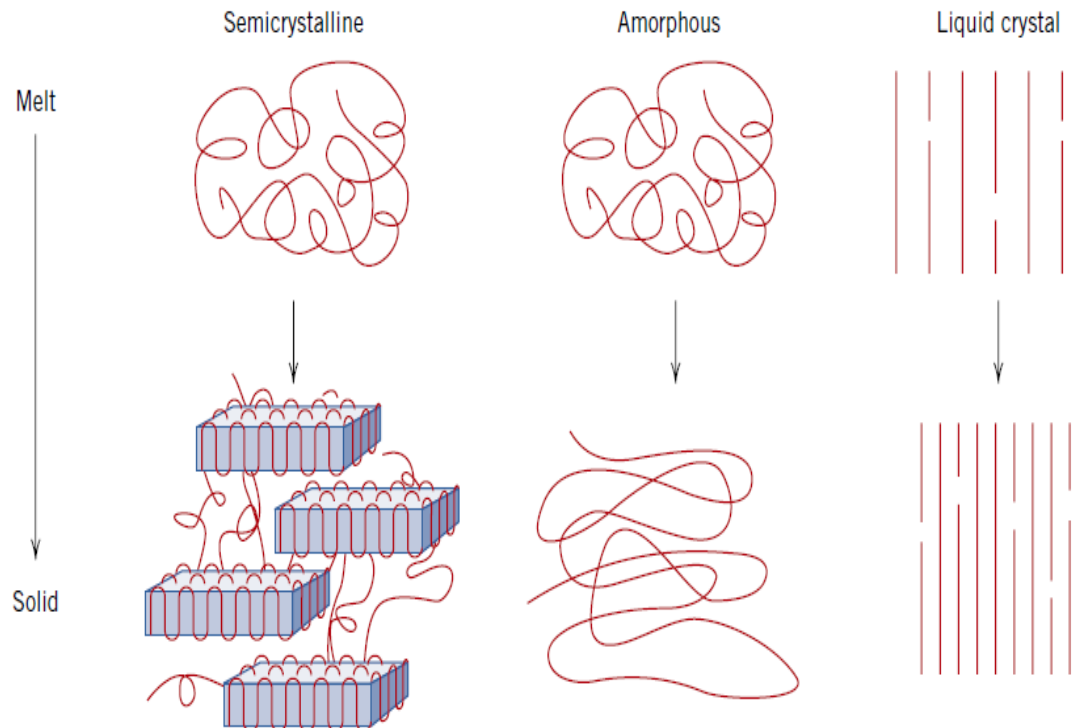
- **Classificação de acordo o tipo de uso:**
  - **Plásticos:**
    - apresentam alguma rigidez estrutural quando sob carga
    - Rígidos, frágeis, flexíveis
    - Termoplásticos ou termofixos
    - Usados abaixo de sua Tg (amorfos) ou de sua Tm (semicristalinos)
  - **Elastômeros:**
    - Apresentam ligações cruzadas
    - Podem ser constituídos de C ou Si
  - **Fibras:**
    - Razão 100:1 de comprimento para diâmetro
  - **Recobrimentos**
    - Proteger o substrato do ambiente
    - Melhorar aparência
    - Isolar eletricamente
  - **Adesivos**
    - Podem promover adesão mecânica ou química
  - **Filmes**
  - **Espumas**
    - Termoplásticos ou termofixos

# Materiais poliméricos avançados

- PEUAPM (UHMWPE - Spectra): polietileno de ultra alto peso molecular
  - Resistência ao impacto extremamente alta
  - Excelente resistência a abrasão
  - Baixo coeficiente de fricção
  - Superfície auto lubrificante e não aderente
  - Boa resistência química a solventes comuns
  - Excelentes propriedades sob baixas temperaturas
  - Ótima capacidade de isolamento acústico e absorção de energia
  - Isolante elétrico e excelentes propriedades dielétricas
  - **Baixa  $T_m$**

# Materiais poliméricos avançados

- Polímeros de cristal líquido
  - Composto por moléculas rígidas em formato de bastão
  - Estado cristalino líquido



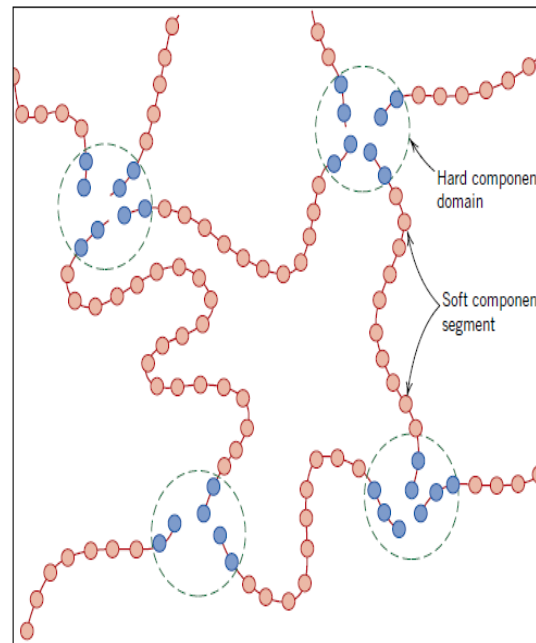


# Materiais poliméricos avançados

- Elastômeros termoplásticos

- Maioria dos elastômeros são termofixos, devido as ligações cruzadas.
- Apresentam “*modalidade*” após atingir a  $T_m$ , enquanto os termofixos não podem ser reprocessados após a reticulação ou vulcanização.

**Figure 15.22** Schematic representation of the molecular structure for a thermoplastic elastomer. This structure consists of “soft” (i.e., butadiene or isoprene) repeat unit center-chain segments and “hard” (i.e., styrene) domains (chain ends), which act as physical crosslinks at room temperature. (From ASKELAND/PHULE, *The Science and Engineering of Materials*, 5E. © 2006. Cengage Learning, a part of Cengage Learning, Inc. Reproduced by permission. [www.cengage.com/permissions](http://www.cengage.com/permissions))





## ***Aula 12: Síntese e métodos de polimerização***

Síntese: Processo pelo qual os monômeros são transformados em polímeros de elevada massa molar.

# Classificação dos Polímeros: Tipo de reação de polimerização

Em 1929, Carothers propôs uma classificação dos polímeros em duas categorias: polímeros de **condensação** e de **adição**.

**Polímeros de Condensação (etapas):** São aqueles formados a partir de reações classificadas pela química orgânica como reações de condensação com a eliminação de moléculas pequenas, como água, metanol, ácidos (HCL, etc.). São exemplos os poliésteres, as poliamidas, o policarbonato, poliuretanos\*, etc.

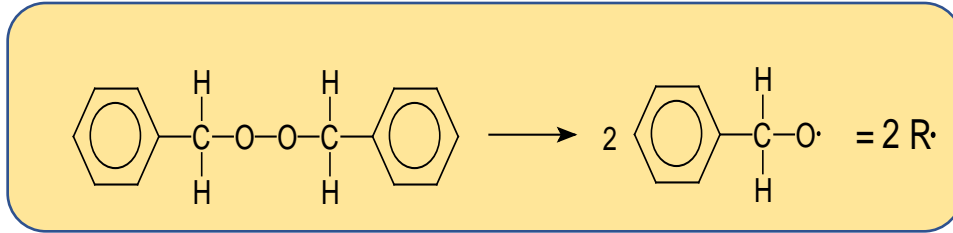
**Polímeros de Adição (em cadeia):** Os polímeros que não se enquadram na classe dos polímeros de condensação são classificados como polímeros de adição. Nesse caso a estrutura da unidade repetitiva é idêntica a estrutura do monômero, não levando em conta a perda de insaturação devido a reação de polimerização. São exemplos de polímeros de adição as poliolefinas, o poliestireno, o poli(metacrilato de metila), o PVC, e outros.

\* Uma das falhas dessa classificação ocorre no caso dos poliuretanos em cuja síntese não ocorre formação de moléculas menores, mas cuja estrutura se aproxima muito mais dos polímeros por condensação.



# Polimerização em cadeia ou por adição: Via radical livre

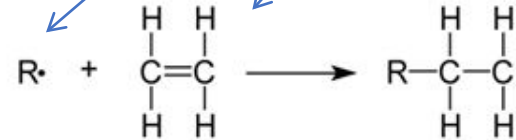
Iniciador: exemplo – peróxido de benzoíla



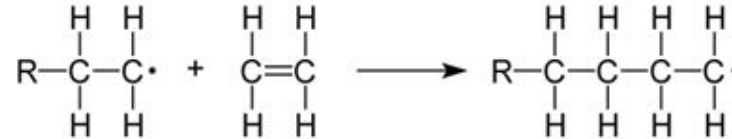
Radical livre

Monômero de etileno

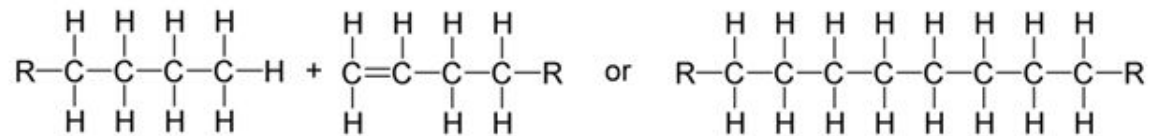
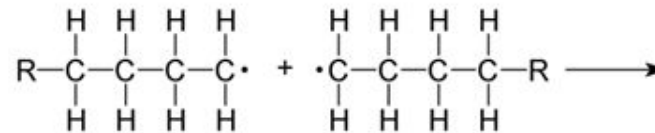
## Iniciação



## Propagação



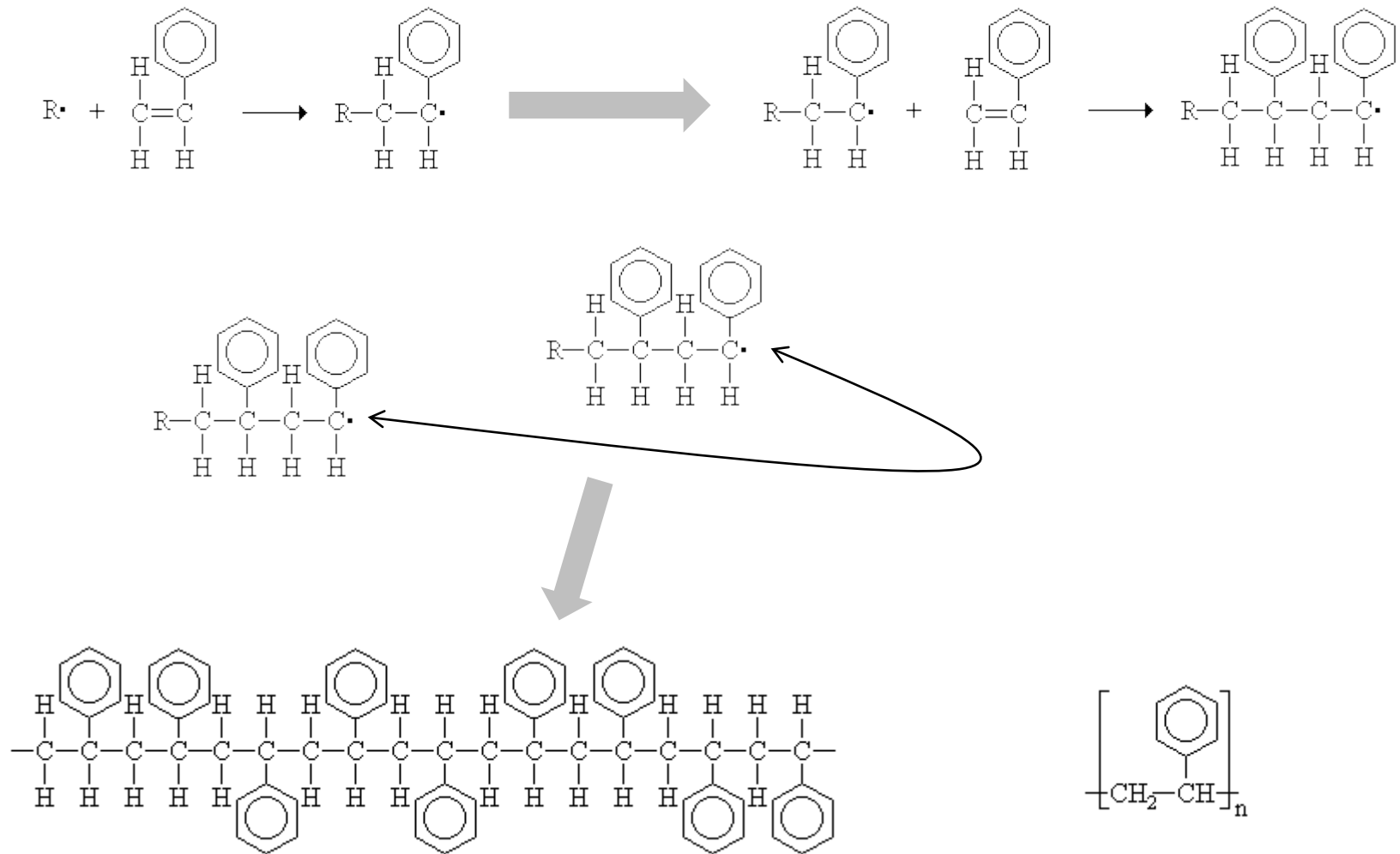
## Terminação



Disproportionation

Combination

# Exemplo do Poliestireno

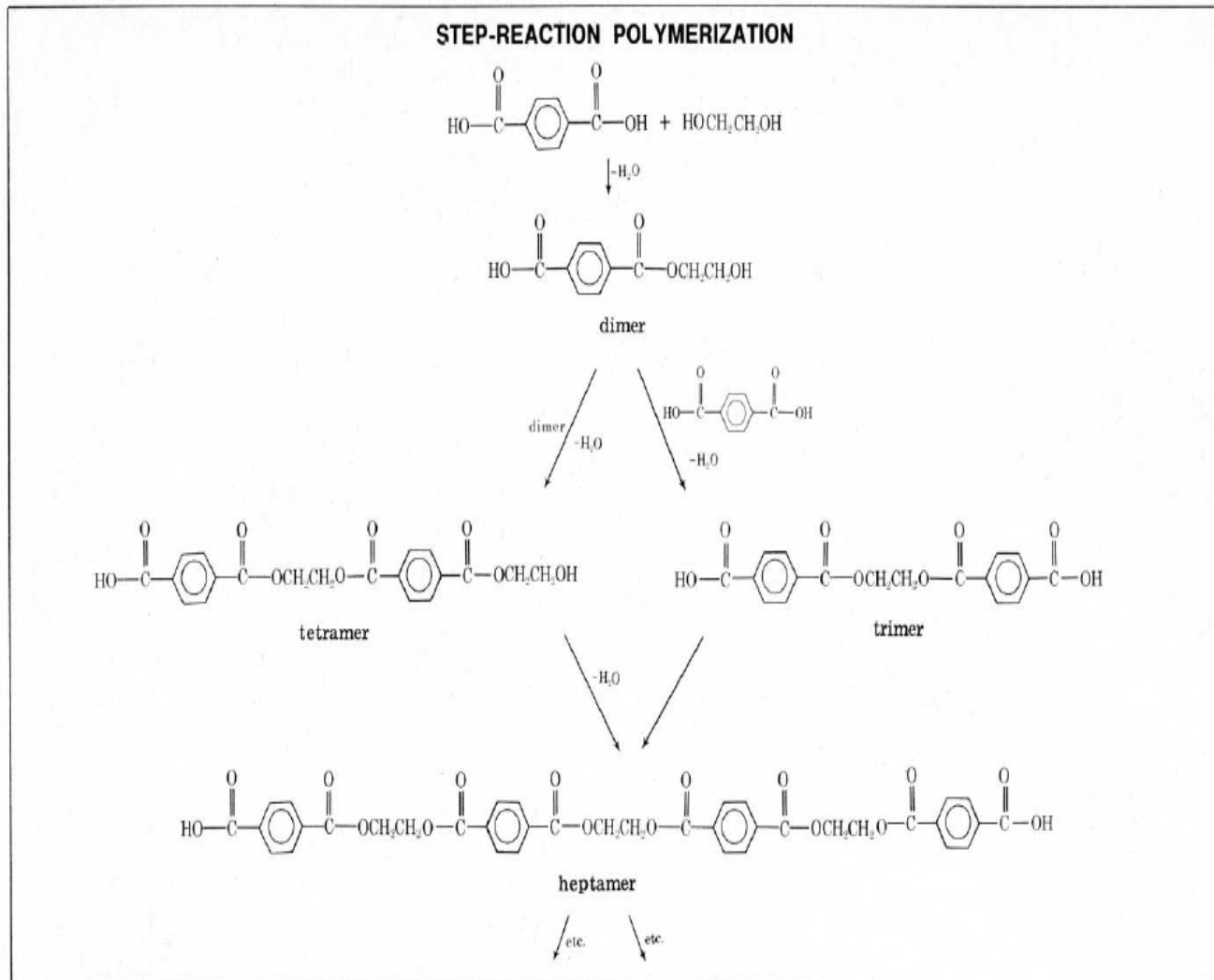


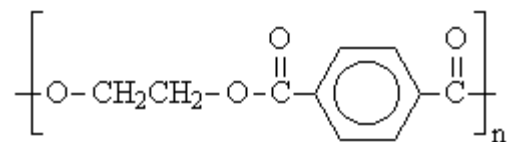
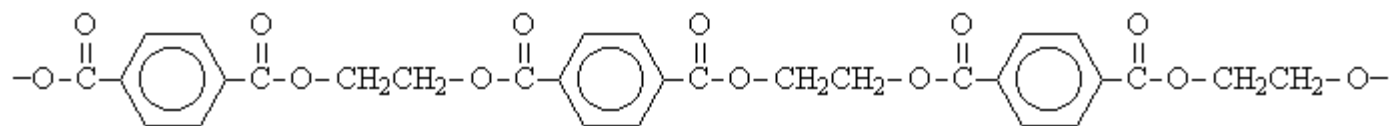
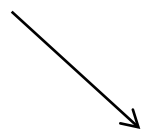
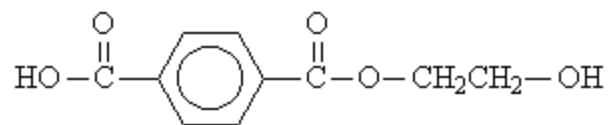
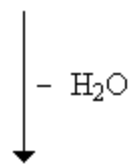
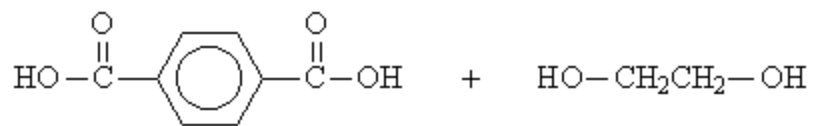
# Polimerização em etapas (ou por condensação)

Neste caso dois reagentes com funcionalidades A e B, que podem reagir entre si, contendo pelo menos duas dessas funcionalidades reagem de forma sucessiva. Um exemplo é a reação entre um diácido, por exemplo, ácido tereftálico e um diálcool, como por exemplo, etileno glicol para formar uma ligação éster com a eliminação de uma molécula de água.

Outros exemplos de reações de condensação são na produção das poliamidas onde um diácido reage com uma diamina (p. ex. Nylon 66 onde o ácido adípico reage com a hexametilenodiamina).

# Polimerização em etapas (ou por condensação)

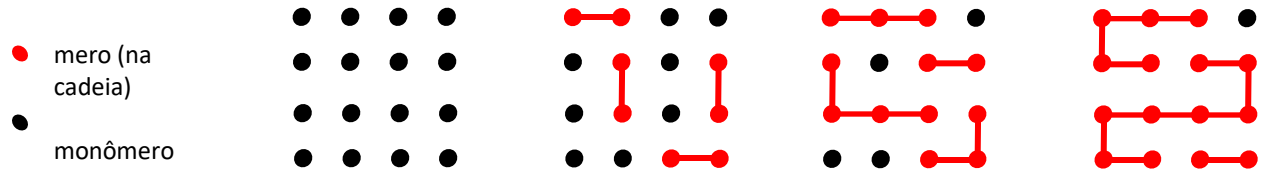






# Polimerização em etapas (ou por condensação)

## Progresso de uma polimerização em etapas (ou por condensação)



Taxa de conversão =  
ligações efetuadas/ possibilidade  
total

0

$4/16 = 25\%$

$8/16 = 50\%$

$12/16 = 75\%$

Grau de polimerização médio =  
número de moléculas iniciais/  
número de moléculas finais

1

$16/12 = 1,3$

$16/8 = 2$

$16/4 = 4$

# Polimerização em etapas (ou por condensação)

O **Grau de Polimerização Médio**,  $\overline{DP}_n$  pode ser previsto em termos da extensão da reação ou grau de conversão,  $p$

Equação de Carothers  $\overline{DP}_n = \frac{1}{(1-p)}$

Portanto, a **massa molar média numérica**,  $M_n$  é dada por:

$$\overline{M}_n = \frac{m_0}{(1-p)}$$

onde,  $m_0$  é a massa molar média da unidade repetitiva.

Considerando  $M_w$  é fácil demonstrar:

$$\overline{DP}_w = \frac{(1+p)}{(1-p)} \quad \text{e} \quad \overline{M}_w = \frac{m_0(1+p)}{(1-p)}$$

**Table 3. Typical Polymers Produced by Step-Reaction Polymerizations**

Common Name	Repeat Unit	Applications
Nylon 66	$\left[ \text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6 \right]$	clothing, tire cord
Polyester	$\left( \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2 \right)$	clothing, tire cord
Polyurethane	$\left( \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R} \right)$	flooring, wood and fabric coatings
Polycarbonates	$\left( \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)$	appliance parts, machinery housings

# Características das polimerizações:

- **Por Etapas**

- O monômero é consumido nos primeiros estágios da polimerização
- A massa molar aumenta devido ao acoplamento entre monômeros, oligômeros e cadeias longas (qualquer espécie presente no meio reacional podem se combinar).
- É possível calcular a massa molar e sua distribuição em função da conversão ao longo do tempo.
- Não há estágio de terminação sendo os grupamentos terminais reativos durante todo o processo.
- O mecanismo de polimerização é o mesmo durante todo o processo.

- **Em Cadeia**

- O crescimento das cadeias ocorre por adições sucessivas de monômero a um centro ativo.
- O monômero é consumido lentamente e está presente durante todo o curso da reação.
- Existem mecanismos distintos operando durante a formação do polímero: iniciação, propagação e terminação.
- A etapa de terminação pode não ocorrer em certos casos, como na polimerização viva.



## ***Aula 12: 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 drástica 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.



# Aditivos

**Melhoras as propriedades mecânicas, processabilidade, durabilidade, etc.**

- **Gerais**

- **Melhoras as propriedades de um modo geral, incluindo abrasão, resistência ao impacto, reduzindo custo, etc. etc.**

- **Plastificantes (também podem ser classificados como aditivos)**

- Tornam o material mais dúctil reduzindo a  $T_g$
- Comumente usado em composições de PVC, que em geral é frágil

# Aditivos

- **Estabilizantes**

- Antioxidantes
- Protetores contra degradação UV

- **Lubrificantes**

- Adicionados para facilitar o processamento
- facilitam o deslizamento pela matriz – p. ex: Estearato de sódio ou cálcio

- **Corantes**

- Corantes ou pigmentos

- **Retardantes de chama**

- Cl/F & B



## ***Aula 13: Processamento***

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

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

### **Termoplásticos**

Dar forma por meio de aplicação calor. Os processos envolvem ciclos de calor – forma - resfriamento com fixação da forma.

Podem ser reprocessados (reciclável)

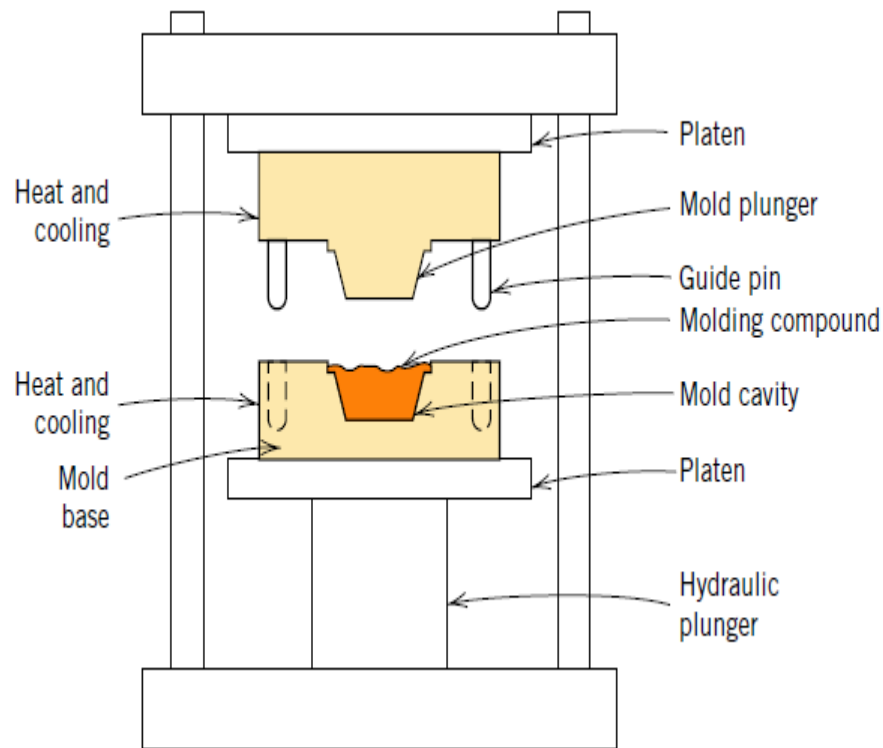
### **Termofixos e elastômeros**

Dar forma por meio de reações de entrecruzamento.

Nem sempre são recicláveis

# Processamento de Polímeros

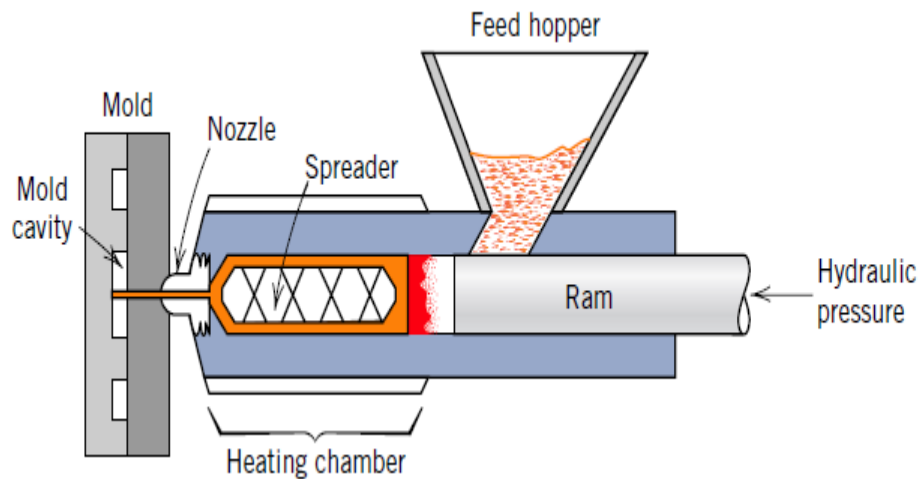
- Compressão e moldagem por transferência



**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.)

# Processamento de Polímeros

- Injeção

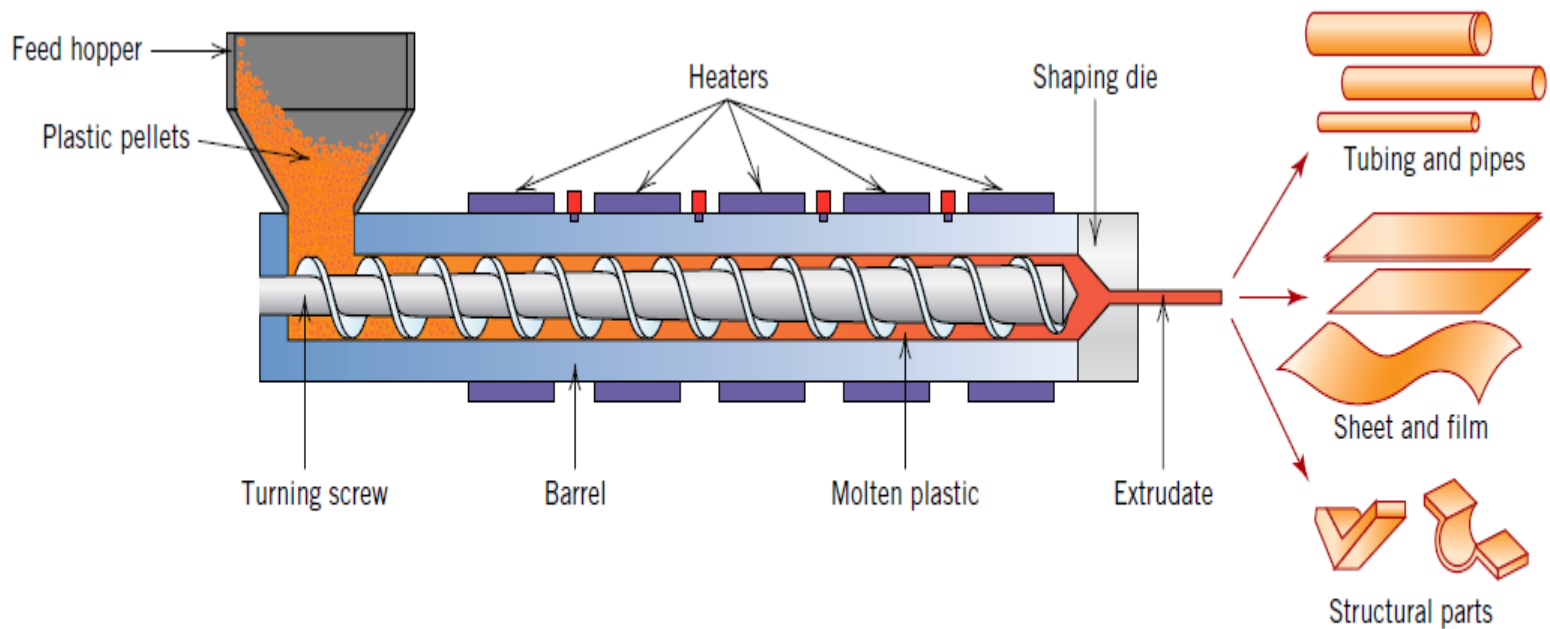


**Figure 15.24** Schematic diagram of an injection molding apparatus. (Adapted from F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 2nd edition. Copyright © 1971 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)



# Processamento de Polímeros

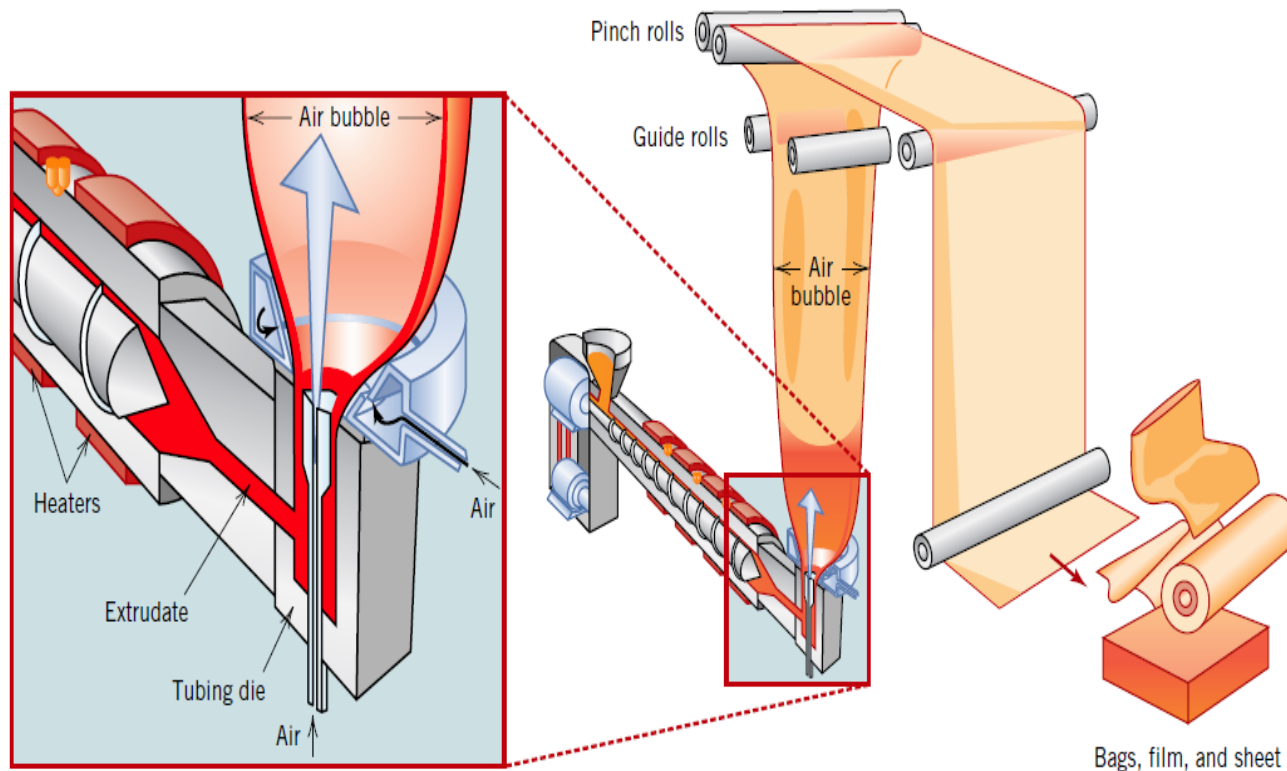
- Extrusão



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

# Processamento de Polímeros

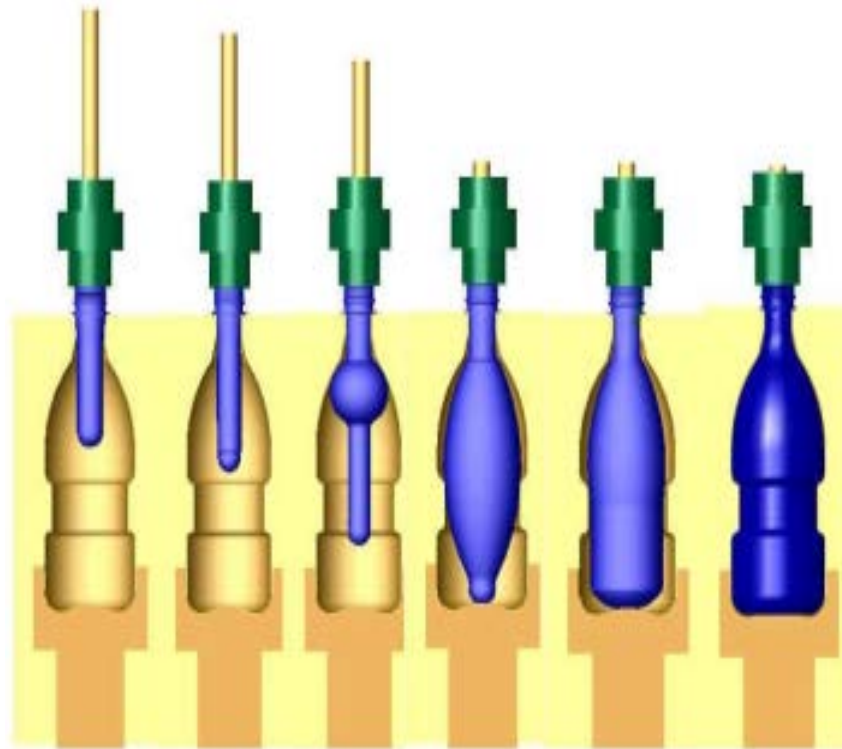
- Extrusão de filmes



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

# Processamento de Polímeros

- Sopro

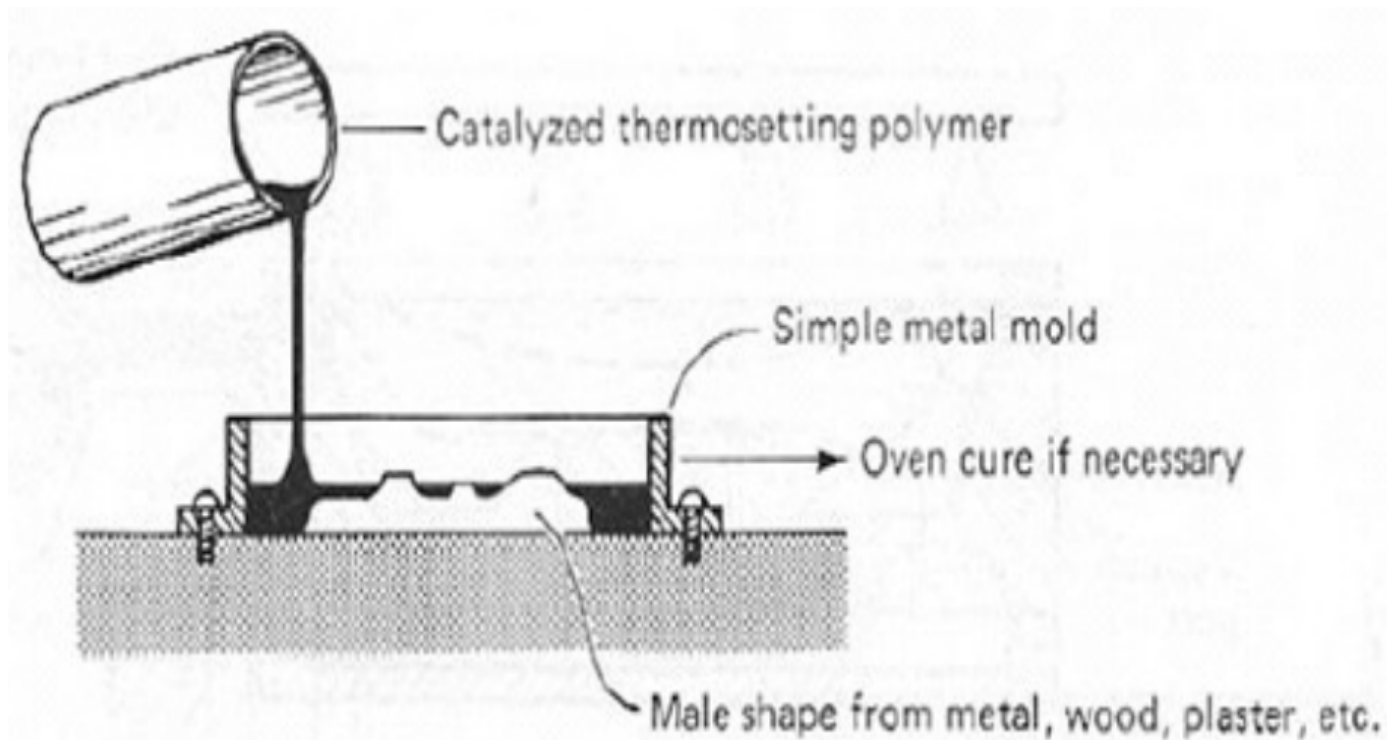


Fonte:

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

# Processamento de Polímeros

- Casting



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

# Processamento de Polímeros

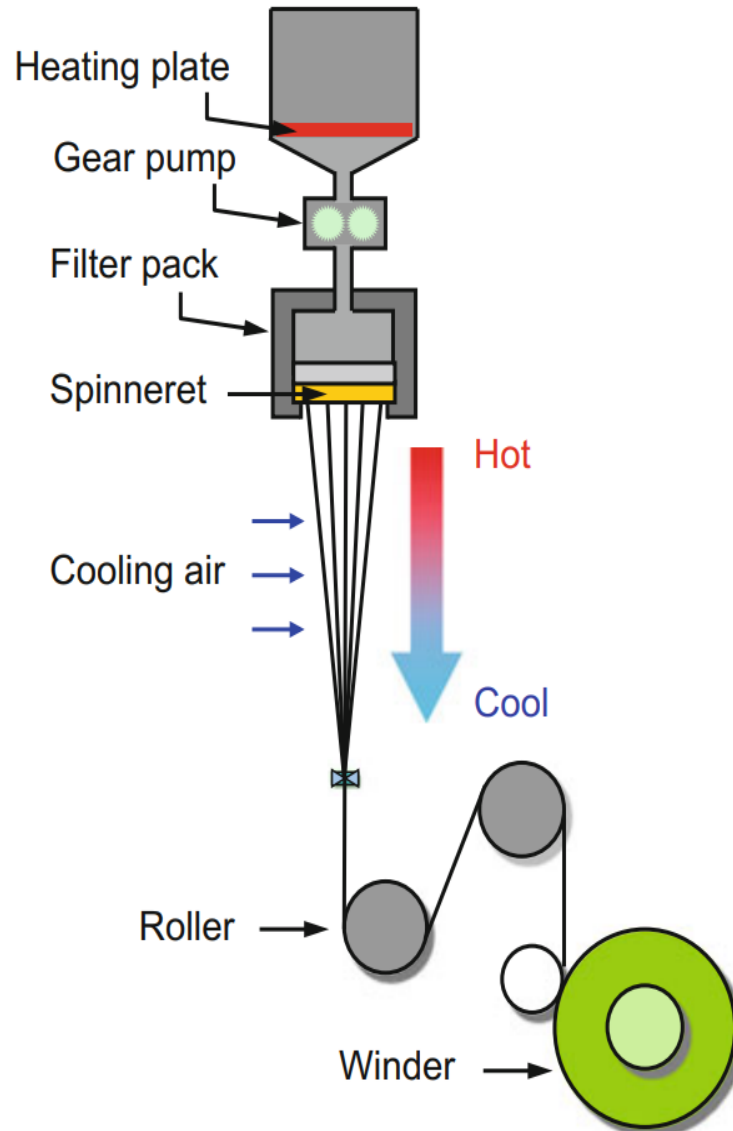
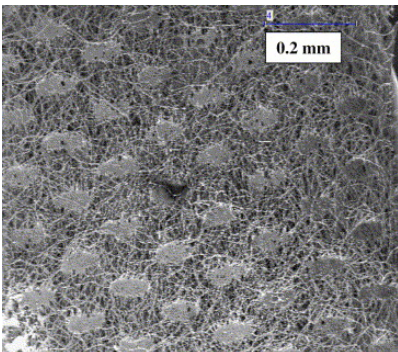
- Spinning

Fabricação de filamentos para fibras

tecido

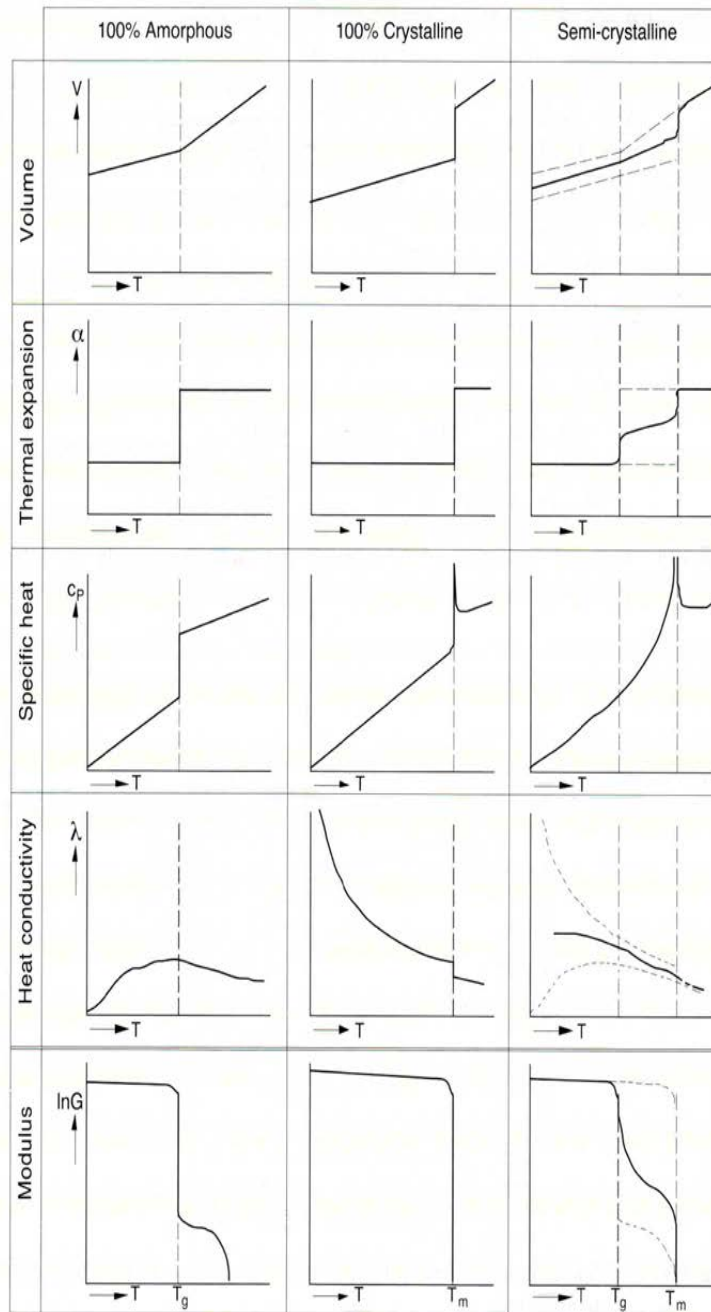


Tecido não tecido - TNT



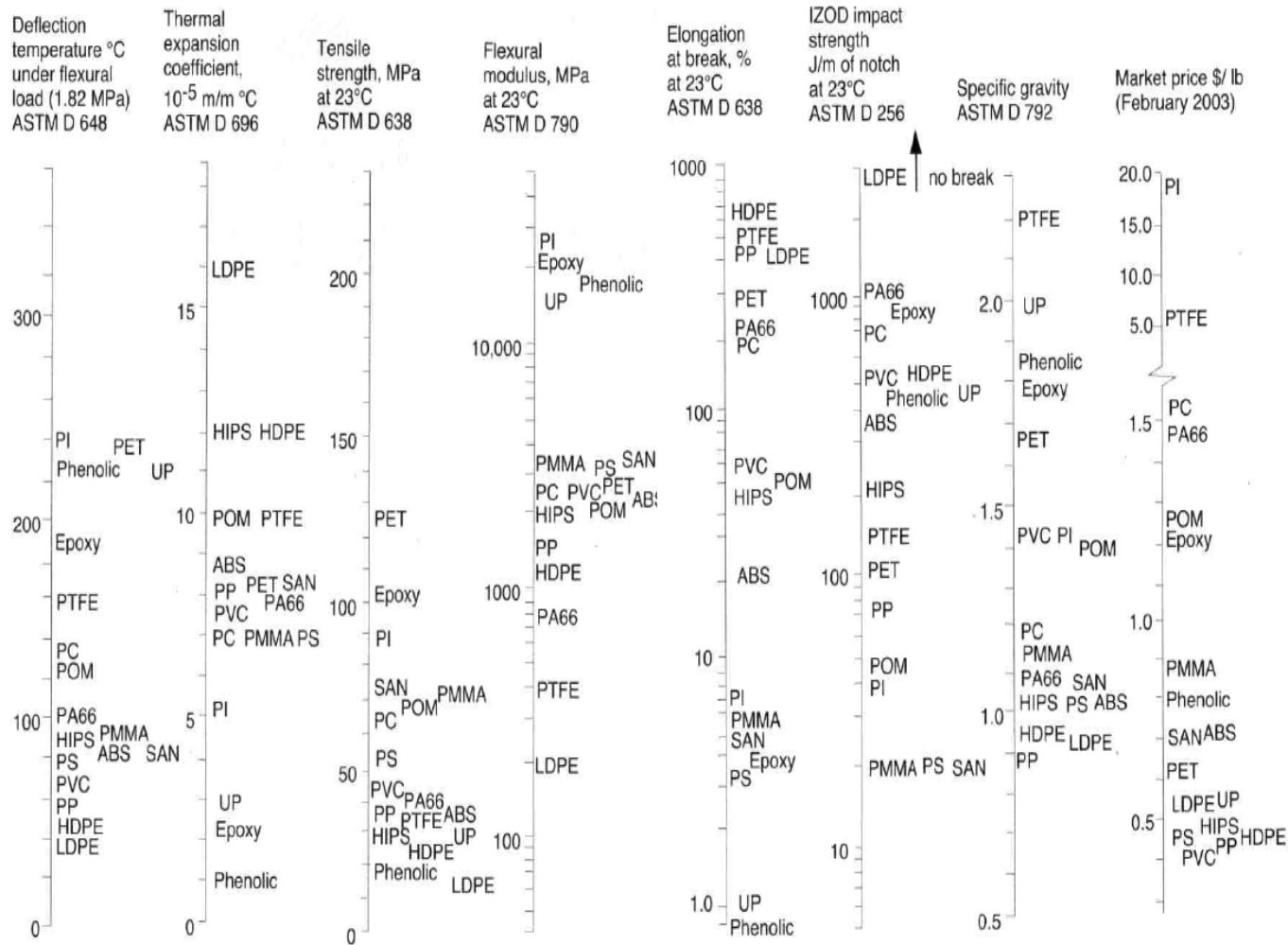
Fonte: Aranishi Y., Nishio Y. (2017) Cellulosic Fiber Produced by Melt Spinning. In: Blends and Graft Copolymers of Cellulosics. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham

# Anexos



Representação esquemática das propriedades dos polímeros em função da temperatura de diferentes termoplásticos

# Propriedades gerais dos plásticos





# Questões Ambientais

# Estratégias para a reciclagem

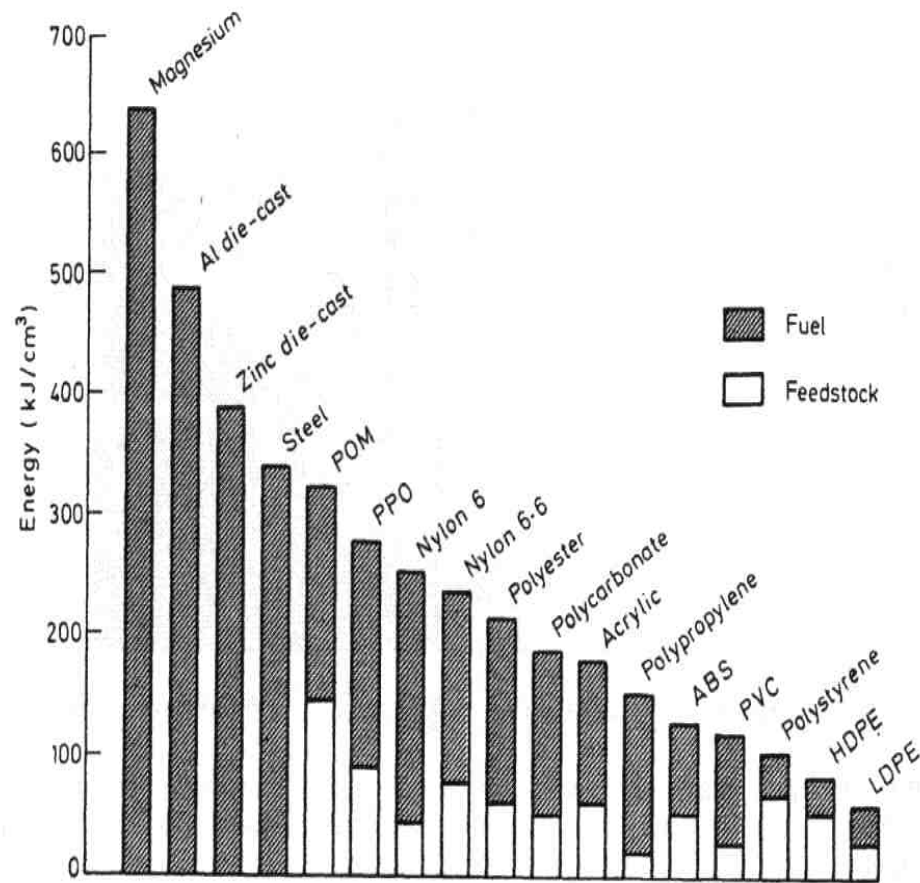
- **Reciclagem**
- **Reciclagem química**
- **Recuperação energética**

**Poder calorífico de alguns polímeros comuns e outros materiais**

<b>Material</b>	<b>Valor calorífico (MJkg<sup>-1</sup>)</b>
PE, PP	46
Óleo de aquecimento	44
PS	41
Mistura de plásticos	37
Carvão	30
Madeira	16
Resíduos domésticos	11

## Consumo de energia para a produção de materiais

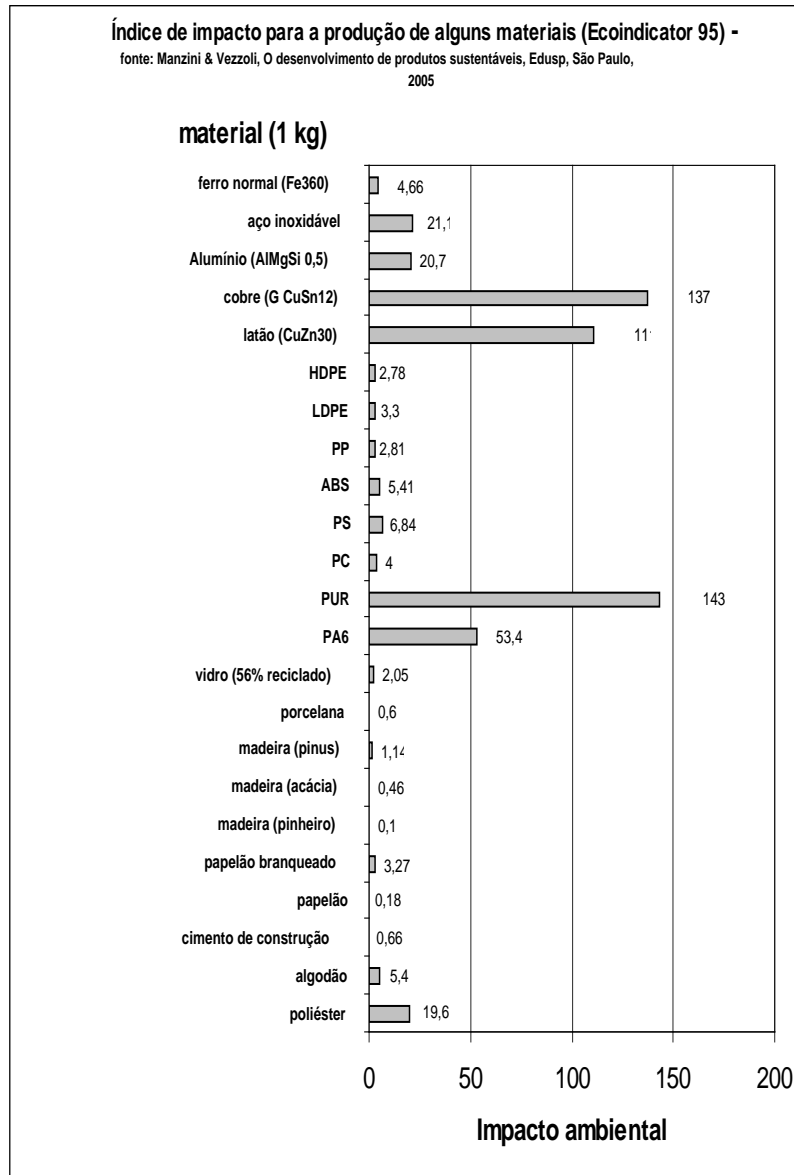
No caso dos veículos o uso de polímeros provoca uma diminuição do consumo de combustível devido a redução de peso. Uma regra geral é de que a energia consumida para movimentar um veículo de vida média de 160.000 km é 10 a 15 vezes a energia requerida para a sua fabricação.



**0.7** Energy requirements to produce metal alloys and plastics. For plastics the energy required to manufacture the plastic is shown separately from the fuel equivalent of the raw material.

# O ciclo de vida dos materiais e o seu impacto social e ambiental

Índice de impacto para a produção de alguns materiais. Ecoindicador 95



# Identificação dos diferentes tipos de plásticos

A sociedade Americana da Indústria do Plástico (SPI) desenvolveu uma marca padrão para ajudar o consumidor na identificação dos diferentes tipos de plásticos



PET

**Polietileno tereftalato** – Garrafas de bebidas gaseificadas, embalagens de alimentos, filmes transparentes.



HDPE

**Polietileno de alta densidade** – Garrafas para leite e outros tipos de embalagens.



PVC

**Policloreto de vinila** – Objetos para alimentos (pratos, garfos e facas) filmes para alimentos, garrafas e copos para água mineral e outros produtos.



LDPE

**Polietileno de baixa densidade** – Sacos plásticos e filmes para alimentos.



PP

**Polipropileno** – Potes para margarina, utensílios para serem levados ao microondas.



PS

**Poliestireno** – Embalagens para iogurte, embalagens expandidas para alimentos, embalagens transparentes para eletrônicos e brinquedos.



OTHER

**Qualquer outro plástico** que não pertence as categorias acima. Exemplo melamina usada em pratos e potes.