

# **Noções iniciais de Processamento de Polímeros**

Prof. Antonio José Felix de Carvalho  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Escola de Engenharia de São Carlos/USP

O processamento dos plásticos está baseado no seguinte princípio básico: Dar forma e em seguida manter a forma.

**Objetivo dessa aula:** Introduzir conceitos de como o comportamento de processamento dos polímeros pode ser relacionado às propriedades fundamentais destes

Existem duas principais áreas do processamento dos polímeros:

- Compostagem
- Produção de objetos com forma e aspecto definidos

Abordaremos nessa aula a segunda (produção e conformação)

# O processamento para dar forma aos objetos pode ser dividido nas seguintes possibilidades:

1-Deformação dos polímeros no estado fundido (melt) tanto termoplásticos ou termofixos. Os processos para esse fim incluem extrusão, moldagem por injeção, calandragem, termoformagem. Esse processo é o mais importante em termos de volume.

2-Deformação no estado borrachoso. Vacuum forming, conformação à pressão e técnicas envolvendo pressão em geral.

3-Processamento de soluções para a fabricação de filme ou fibras e filamentos.

4-Processamento de suspensões. Aplicável aos látex como o látex natural e outros (PVC, PVA, Acrílica, etc)

5-Processamento de resinas de baixa massa molar ou precursores de polímeros para a preparação de placas (acrílico) e laminados de resina reforçada com vidro e outros materiais.

## O que é necessário para fixar a forma de cada caso:

1- Resfriamento dos termoplásticos e reticulação dos termorrígidos. O mesmo se aplica para a deformação dos materiais no estado borrachoso (2).

3-Para as soluções é necessário que o solvente se evapore. O mesmo se aplica às emulsões (4) que também podem ser fixados por coalescência (plastisol), p. ex.

5- No caso dos materiais de baixa massa molar, é necessário que ocorra a polimerização.

# **Processos de moldagem de materiais termorrígidos**

## Borracha vulcanizada

A vulcanização é um processo no qual as macromoléculas de borracha (poli(cis-isopreno)) são ligadas de forma cruzada umas as outras por aquecimento da borracha com enxofre e outros aditivos. As ligações cruzadas aumentam a elasticidade e resistência da borracha por um fator de aproximadamente 10. A quantidade de ligações cruzadas deve ser controlada de modo a evitar que a borracha se torne quebradiça e pouco elástica.

O processo de vulcanização foi descoberto por acaso em 1839 pelo inventor americano Charles Goodyear (1800 – 1860) quando esse misturou borracha com enxofre. Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização que patenteou US Patent número 3644.

# UNITED STATES PATENT OFFICE.

---

CHARLES GOODYEAR, OF NEW YORK, N.Y.

## IMPROVEMENT IN INDIA-RUBBER FABRICS.

---

Specification forming part of Letters Patent No. 3,633, dated June 15, 1844.

---

*To all whom it may concern:*

Be it known that I, CHARLES GOODYEAR, of the city of New York, in the State of New York, have invented certain new and useful Improvements in the Manner of Preparing Fabrics of Caoutchouc or India-Rubber; and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.

My principal improvement consists in the combining of sulphur and white lead with the india-rubber, and in the submitting of the com-

calender-rollers, by which it may be brought into sheets of any required thickness; or it may be applied so as to adhere to the surface of cloth or of leather of various kinds. This mode of producing and of applying the sheet caoutchouc by means of rollers is well known to manufacturers. To destroy the odor of the sulphur in fabrics thus prepared, I wash the surface with a solution of potash, or with vinegar, or with a small portion of essential oil or other solvent of sulphur.

I do claim—

1. The combining of the said gum with sulphur and with white lead, so as to form a triple compound, either in the proportions herein named or in any other within such limits as will produce a like result; and I will here remark that although I have obtained the best results from the carbonate of lead, other salts

of lead or the oxides of that metal may be substituted therefor, and will produce a good effect. I therefore under this head claim the employment of either of the oxides or salts of lead in the place of the white lead in the above-named compound.

2. The formation of a fabric of the india-rubber by interposing layers of cotton-batting between those of the gum, in the manner and for the purpose above described.

3. In combination with the foregoing, the process of exposing the india-rubber fabric to the action of a high degree of heat, such as is herein specified, by means of which my improved compound is effectually changed in its properties so as to protect it from decomposition or deterioration by the action of those agents which have heretofore been found to produce that effect upon india-rubber goods.

CHARLES GOODYEAR.

Witnesses:

THOS. P. JONES,  
B. R. MORSELL.

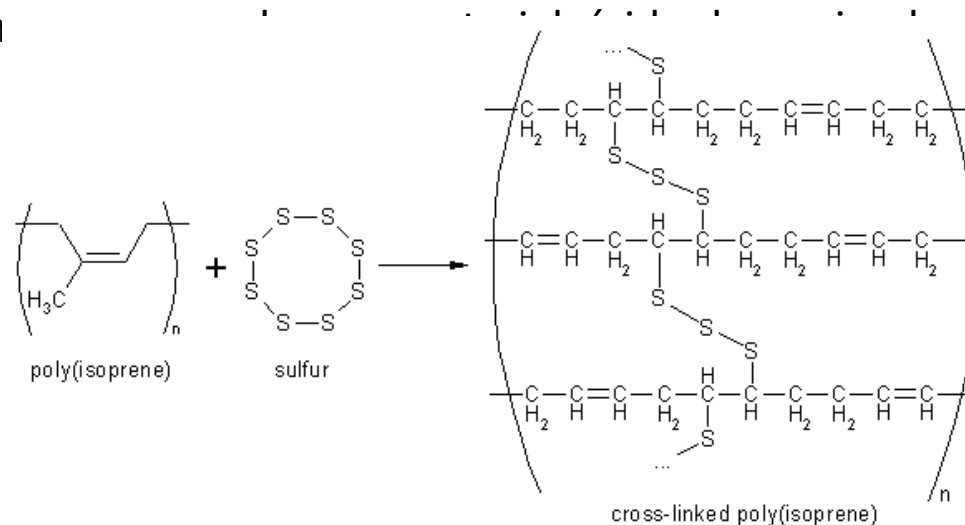
## Vulcanização e propriedades da borracha vulcanizada

No processo de vulcanização, o enxofre provoca a quebra de ligações C-H dando origem a ligações C-S fazendo com que as moléculas de poliisopreno se liguem umas as outras criando uma rede tridimensional.

Cada ligação cruzada tem em média oito átomos de enxofre entre as cadeias de poliisopreno.

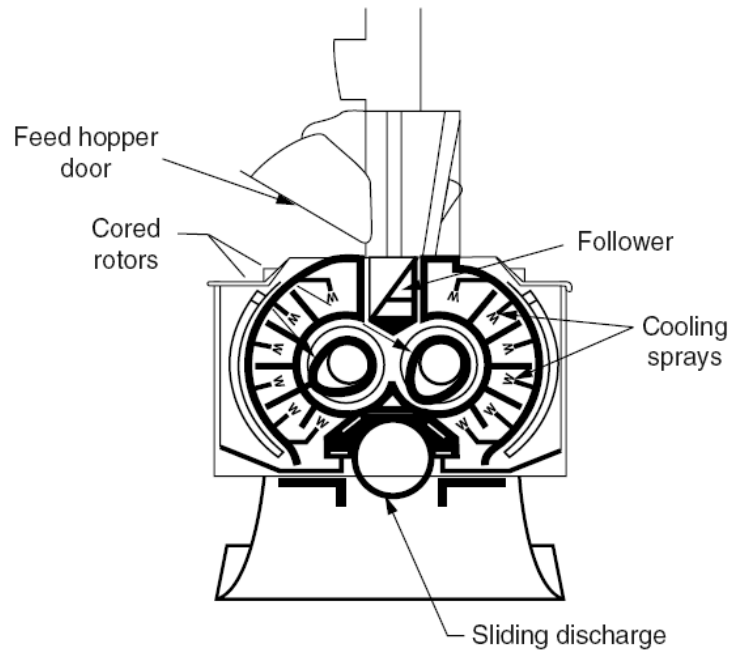
Embora a borracha vulcanizada seja extremamente elástica (alongada de modo reversível) ela é 10 vezes mais resistente e rígida que a borracha não vulcanizada.

Em geral a quantidade ideal de enxofre adicionada é da ordem de 10% em peso. A adição de enxofre em

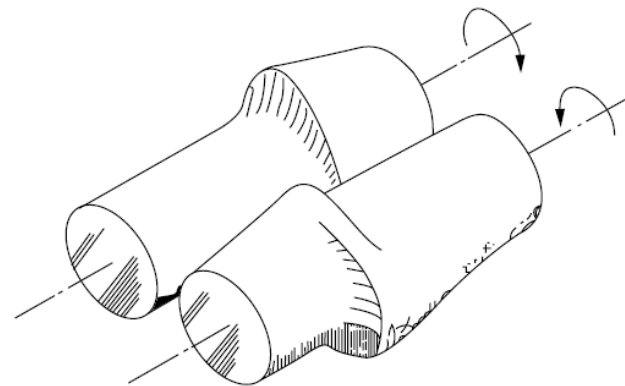




# Processamento da Borracha



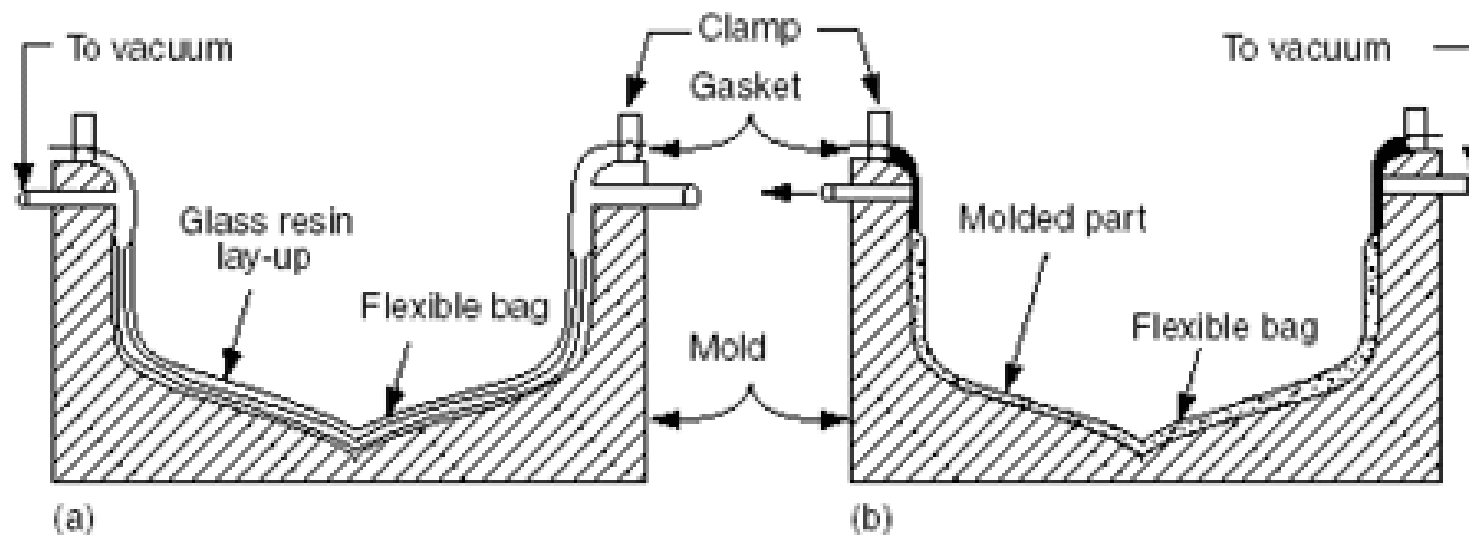
(a)



(b)

FIGURE 1.74 (a) Cross-section of a Banbury mixer; (b) Roll mixing blades in Banbury mixer. (Farrel Co.)

# Processamento de resinas para a produção de plástico reforçado



# Processamento de Materiais

## Termoplásticos:

- Extrusão
- Termoformagem
- Conformação à vácuo
- Filme tubular
- Calandragem
- Extrusão de filmes planos
- Injeção,
- Injeção e sopro

**Processamento dos Termoplásticos por  
fusão**

*(“melt processing”)*

## **Fatores críticos que devem ser considerados quando se processa polímeros por fusão:**

- (1) Característica higroscópica do material.**
- (2) Característica do grânulo.**
- (3) Propriedades térmicas que influenciam a fusão dos polímeros.**
- (4) Estabilidade térmica.**
- (5) Propriedades de fluxo (reologia).**
- (6) Propriedades térmicas que afetam o resfriamento dos polímeros.**
- (7) Cristalização.**
- (8) Orientação**

## **(1) Característica higroscópica do material.**

A presença de umidade no material a ser processado, mesmo em pequenas quantidades pode gerar vapor de água o que dará origem a bolhas (expansão do material). O material final irá apresentar vazios que podem comprometer o seu aspecto e propriedades. Por esse motivo é muito importante secar o material antes de processá-lo. Essa precaução será tanto maior quanto mais higroscópico for o material. Exemplos importantes são as poliamidas. A quantidade limite de umidade depende da temperatura de processamento, uma vez que quanto mais elevada maior será a expansão do gás. No caso do policarbonato processado a 300 °C o teor de umidade deve ser inferior a 0,02% em peso (Brydson, p. 159)

Outro fator importante é a reatividade da água. Em muitos casos, a presença de umidade irá também provocar a degradação do material por hidrólise. Isso ocorre frequentemente para os poliésteres, poliamidas, observando-se drástica redução da massa molar mesmo com quantidades muito baixas de umidade.

## **(2) Característica do granulo (“peletes”).**

O formato do granulo é também importante. O ideal é que os grânulos sejam regulares e que tenham forma que facilite o seu escoamento no funil de adição e entrada na rosca da extrusora. Isso faz com que o processo seja mais constante propiciando melhor controle de fluxo. Outro aspecto importante deve ser considerado quando se misturam grânulos de diferentes dimensões e ou densidade o que pode provocar a separação deles no funil de adição, levando a inconstância na composição do material processado.

### (3) Propriedades térmicas que influenciam a fusão dos polímeros.

A quantidade de calor que cada material polimérico requer para o seu processamento pode variar muito. Os fatores que afetam essa quantidade são

-calor específico do material (quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1 °C para 1 g de material.

-Calor latente de fusão da parte cristalina no caso dos polímeros cristalinos.

De uma maneira geral, o calor necessário para elevar a temperatura do *polímero amorfo* até a temperatura de processamento pode ser calculado pelo produto da massa do material ( $m$ ) pelo calor específico ( $c$ ) e a diferença de temperatura entre a temperatura ambiente e a temperatura de processamento ( $\Delta T$ ). Para os polímero cristalinos, é necessário levar também em conta o produto da massa,  $m$  vezes o calor latente de fusão da estrutura cristalina ( $L$ ). Sendo a densidade do material  $d$  então a entalpia ou calor necessário  $Q$  para elevar um volume  $V$  até a temperatura de processamento será dado por:

$$Q = (m \cdot c \cdot \Delta T) + (m \cdot L)/d$$

**Table 8.1** Heat required (enthalpy required) to raise polymers to their processing temperatures from an ambient temperature of 20°C and the heat required to be removed in cooling a polymer from the melt to mould temperature

Polymer	Melt temperature (°C)	Mould temperature (°C)	SG	Specific heat (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Heat required to melt		Heat removed on cooling	
					J/g	J/cm <sup>3</sup>	J/g	J/cm <sup>3</sup>
FEP	350	220	2.2	1600	528	240	240	109
Polyethersulphone	360	150	1.37	1150	391	285	242	177
Polyether ether ketone	370	165	1.3	1340	469	361	275	212
Polyethylene terephthalate (crystalline)	275	135	1.38	2180	556	403	305	221
Polystyrene	200	20	1.05	1720	310	295	310	295
Polyacetal	205	90	1.41	3000	555	394	345	245
Polycarbonate	300	90	1.2	1750	490	408	368	307
ABS	240	60	1.04	2050	451	434	369	355
Polymethyl methacrylate	260	60	1.18	1900	456	386	380	322
Polyphenylene sulphide	320	135	1.4	2080	624	446	385	275
PPO (Noryl-type)	280	80	1.06	2120	551	520	434	409
Polysulphone	360	100	1.24	1675	570	459	436	351
Polyethylene terephthalate (amorphous)	265	20	1.34	1970	483	360	483	360
Nylon 11/12	260	60	1.03	2440	586	568	488	474
LDPE	200	20	0.92	2780	500	543	500	543
Nylon 6	250	80	1.13	3060	703	623	520	460
Nylon 66	280	80	1.14	3075	800	701	615	539
Polypropylene	260	20	0.91	2790	670	736	670	736
HDPE	260	20	0.96	3375	810	843	810	843

The melt and mould temperatures and the value of the heat removed per gram on cooling are taken from the paper by Whelan and Goff. The values for the amount of heat required to raise the temperature to the melting point and the heat requirements per unit volume (both for heating and cooling) have been calculated from these data by the author.



## **(4) Estabilidade térmica.**

A definição das condições de processamento devem levar em conta a estabilidade térmica dos materiais. Os pontos mais importantes são:

- (1) Qual a estabilidade do material a temperatura elevadas na ausência de oxigênio.
- (2) Qual a estabilidade na presença de oxigênio?
- (3) Se os produtos são afetados qual a propriedade é afetada?
- (4) Quais os produtos de degradação?
- (5) A degradação é catalisada por metais que podem estar presentes
- (6) O processo de degradação é catalisado por outros materiais presentes?

A estabilidade depende também do polímero. Em geral, no reprocessamento do polietileno e o poliestirenos se observa que esses são reprodutíveis . Já o PVC, os poliésteres e as poliamidas apresentem problemas no reprocessamento devido a processos intrínsecos de degradação ou a susceptibilidade a fatores como umidade e outras impurezas. No caso do PVC é necessária a incorporação de estabilizadores devido a formação de HCl.

## **Outros aspectos importantes para o processamento**

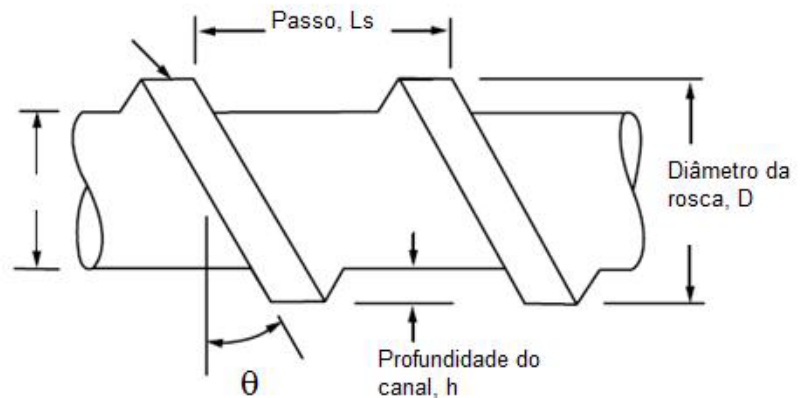
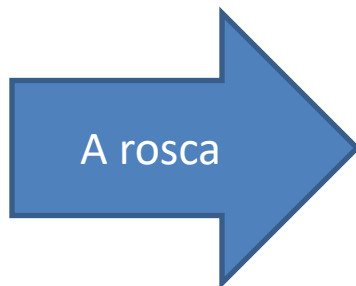
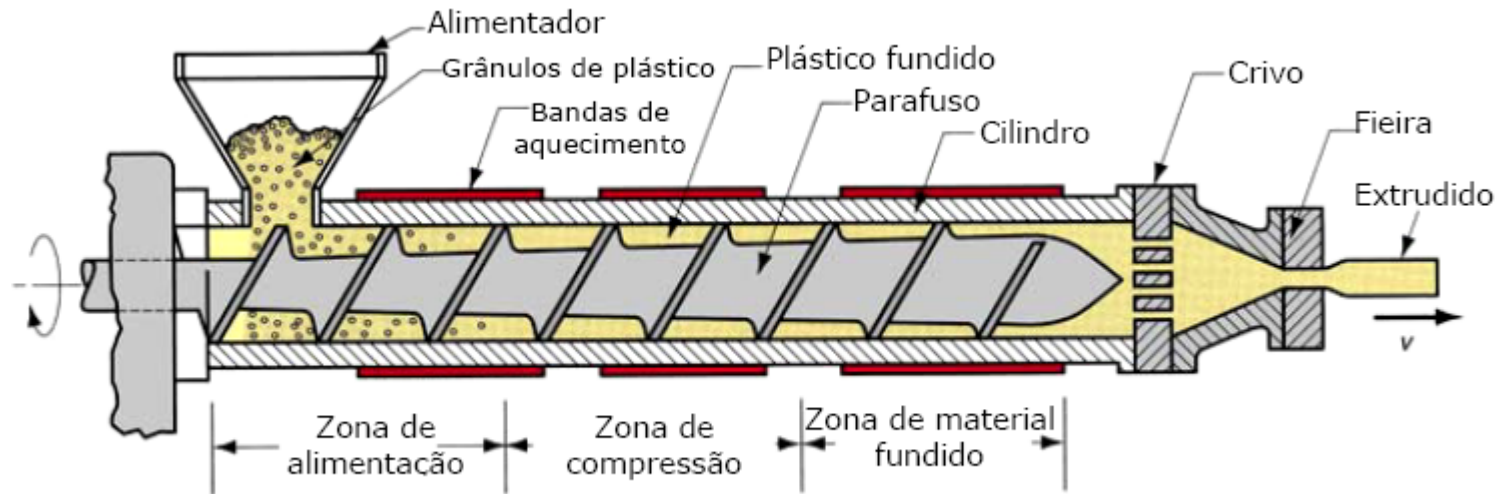
**(5) Propriedades de fluxo (reologia).**

**(6) Propriedades térmicas que afetam o resfriamento dos polímeros.**

**(7) Cristalização**

**(8) Orientação**

# Extrusão



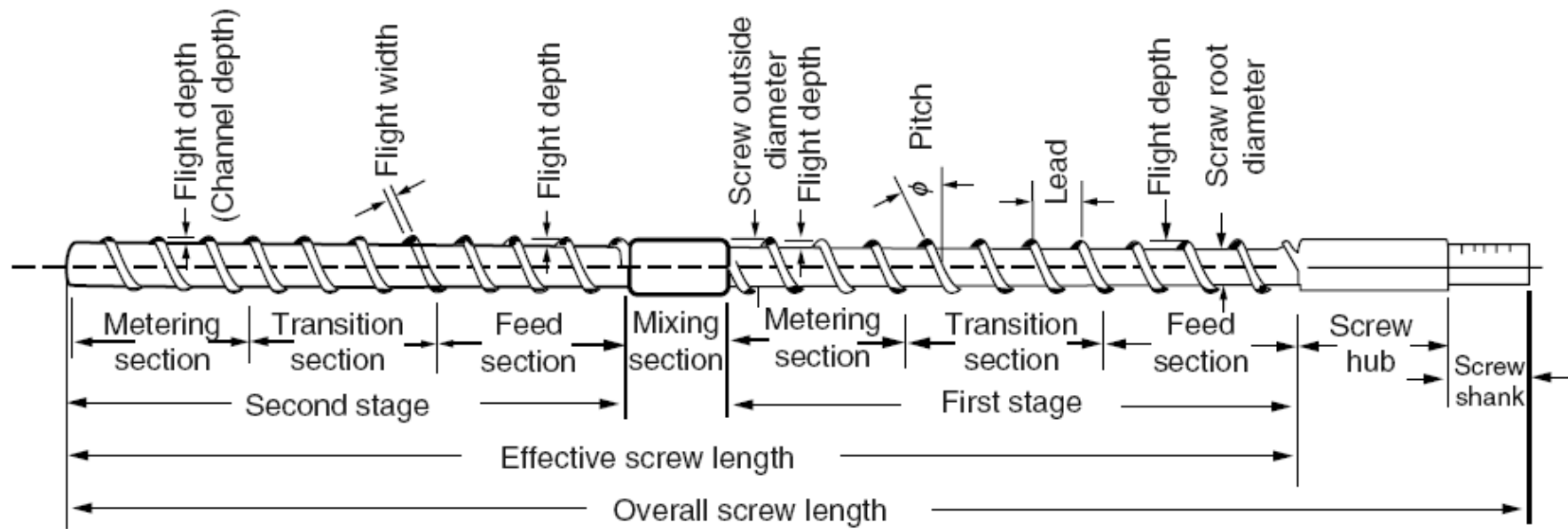
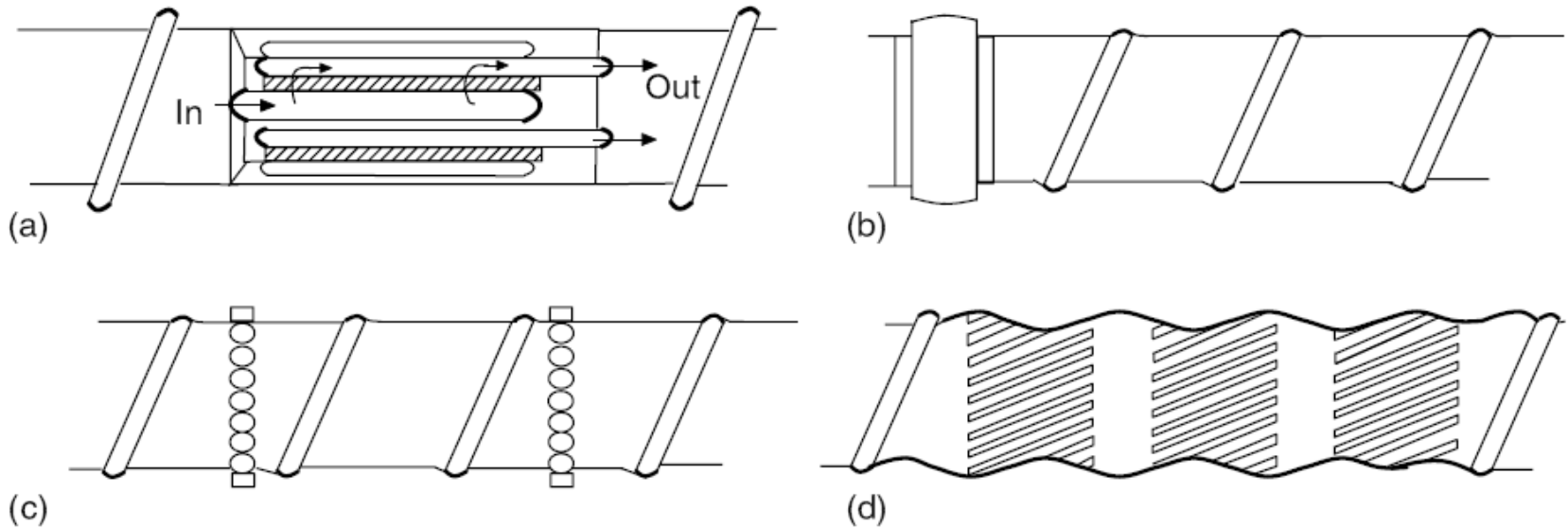


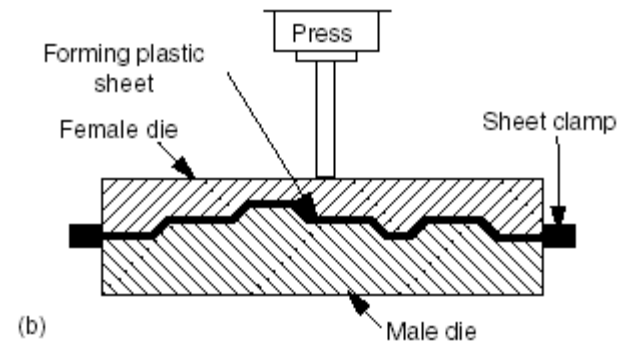
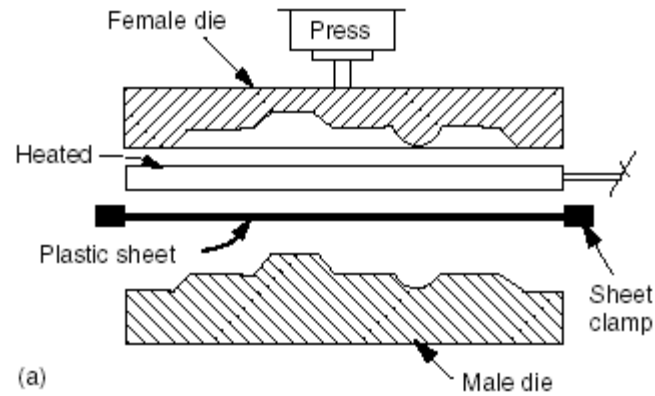
FIGURE 1.19 Single-flight, two-stage extrusion screw with mixing section.

## Elementos de mistura (*Mixing section*)

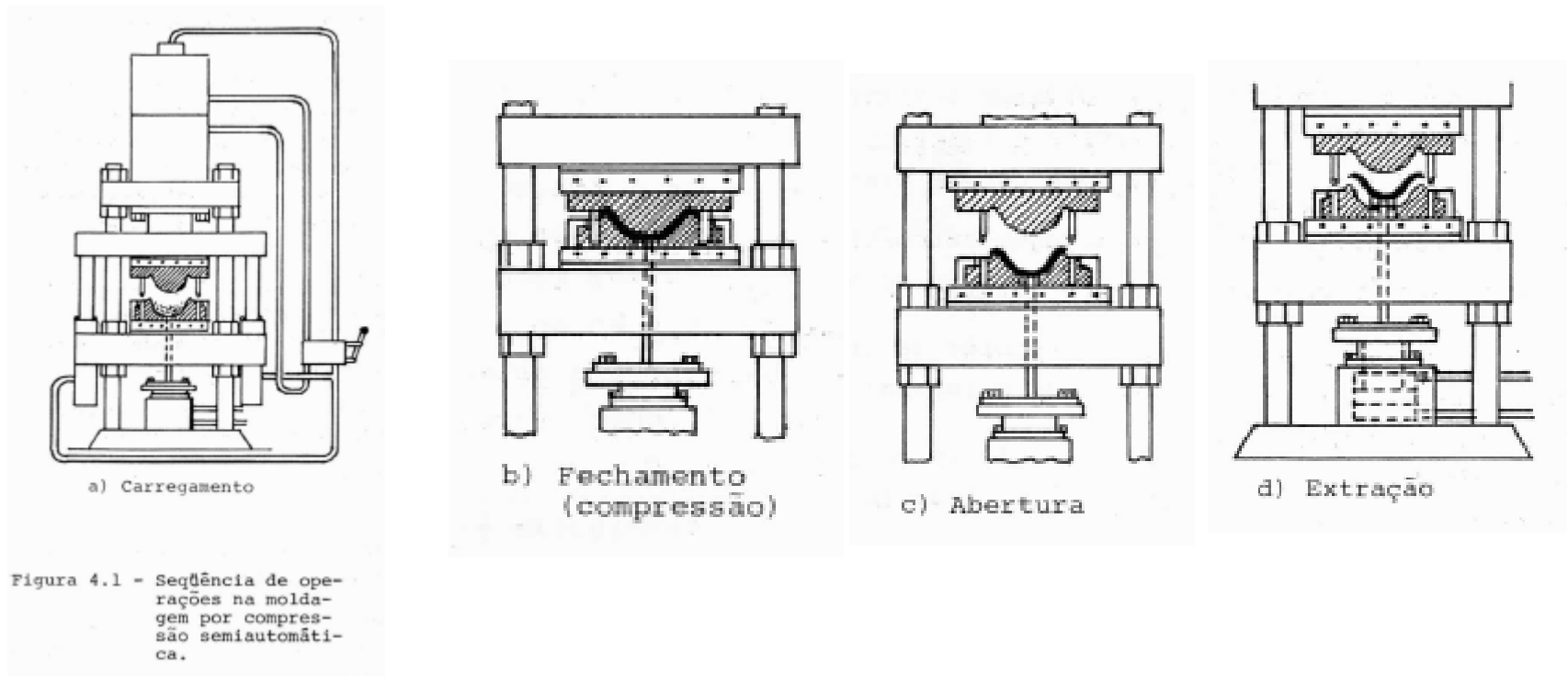


**FIGURE 1.20** Mixing section designs: (a) fluted-mixing-section-barrier type; (b) ring-barrier type; (c) mixing pins; (d) parallel interrupted mixing flights.

# Termoformagem ou Moldagem por compressão



## Os ciclos do processo



# Termoformagem

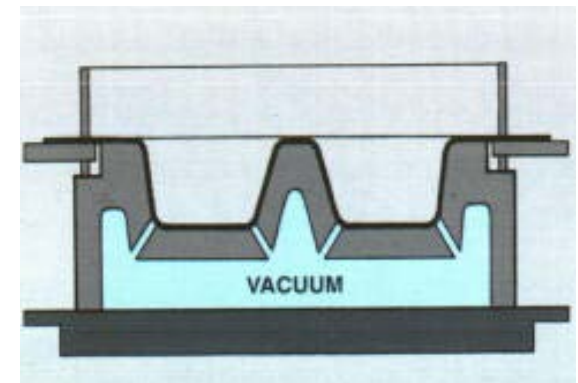
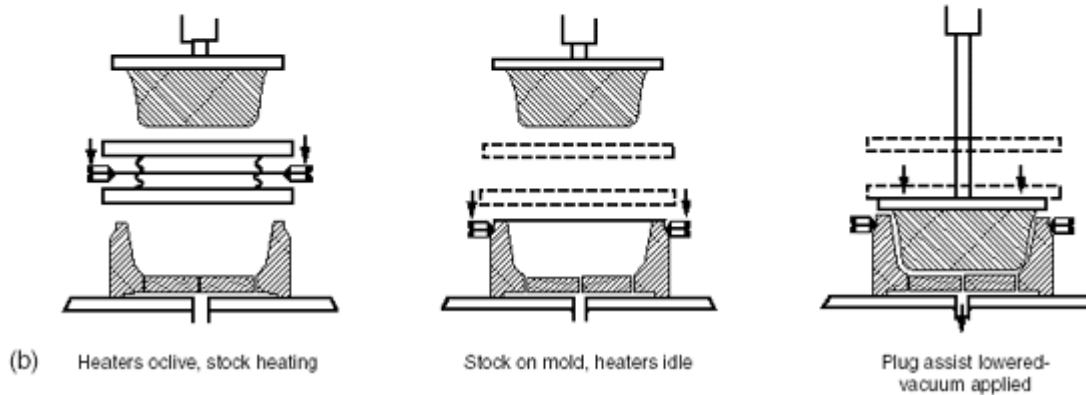
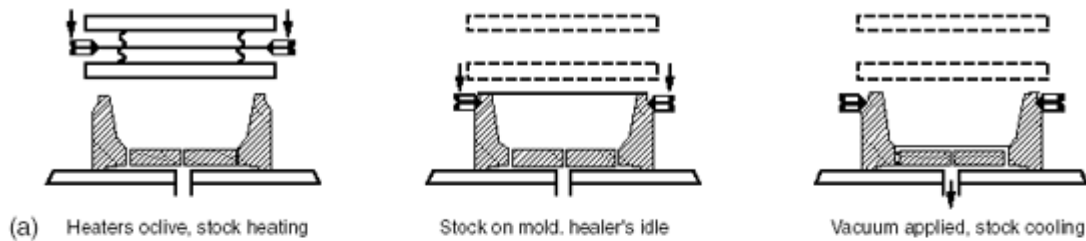
- Materiais: PS, PET, PBT, ABS, Acrílico, PC, etc.
- Produtos: Peças grandes com espessura regular



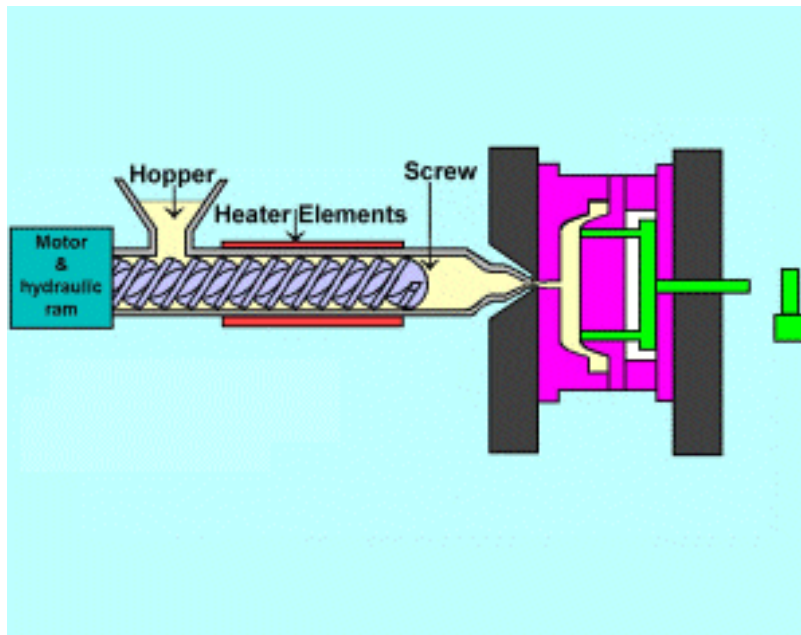
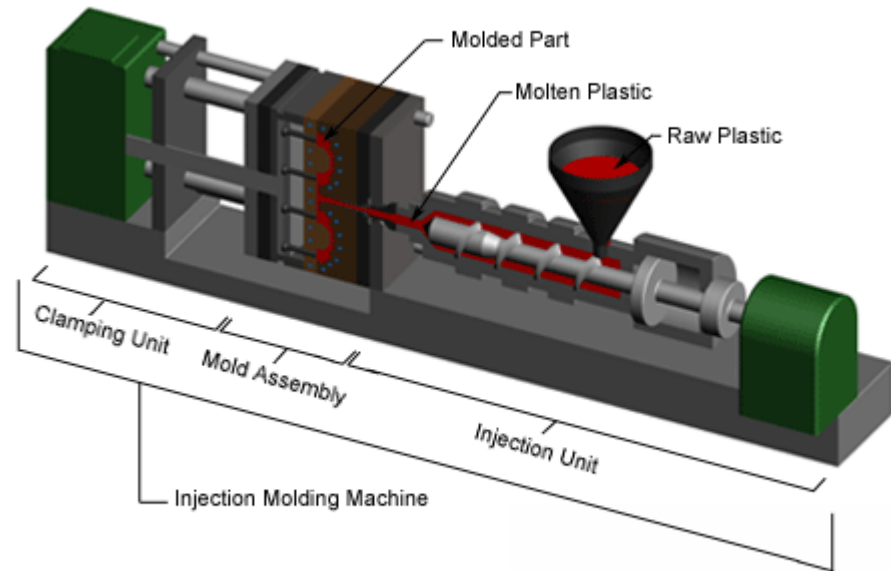


# Conformação a vácuo

Vacuum forming



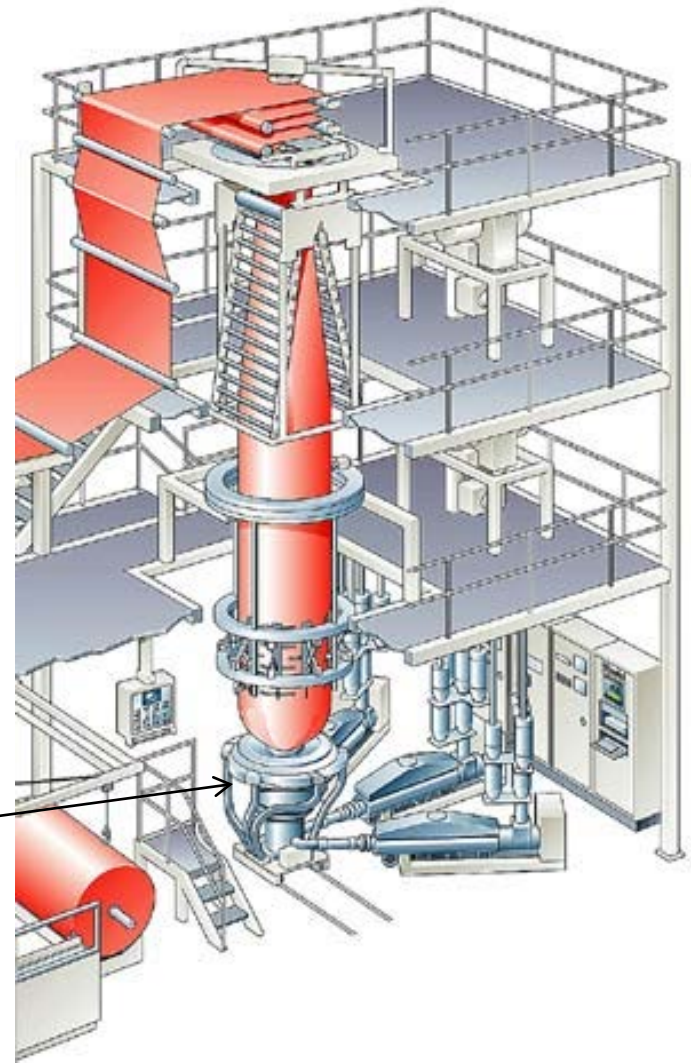
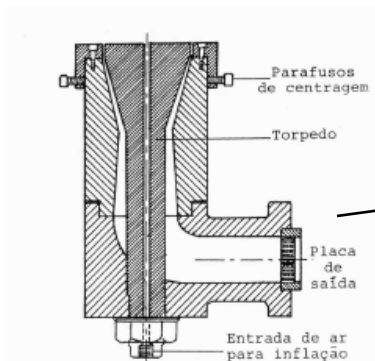
# Moldagem por Injeção



Copyright © 2007 CustomPartNet

# Filme soprado (Filme tubular)

- Materiais: PP, PE, PVC.
- Produtos: Filmes finos para embalagens principalmente



## Matrizes para extrusão de filmes tubulares

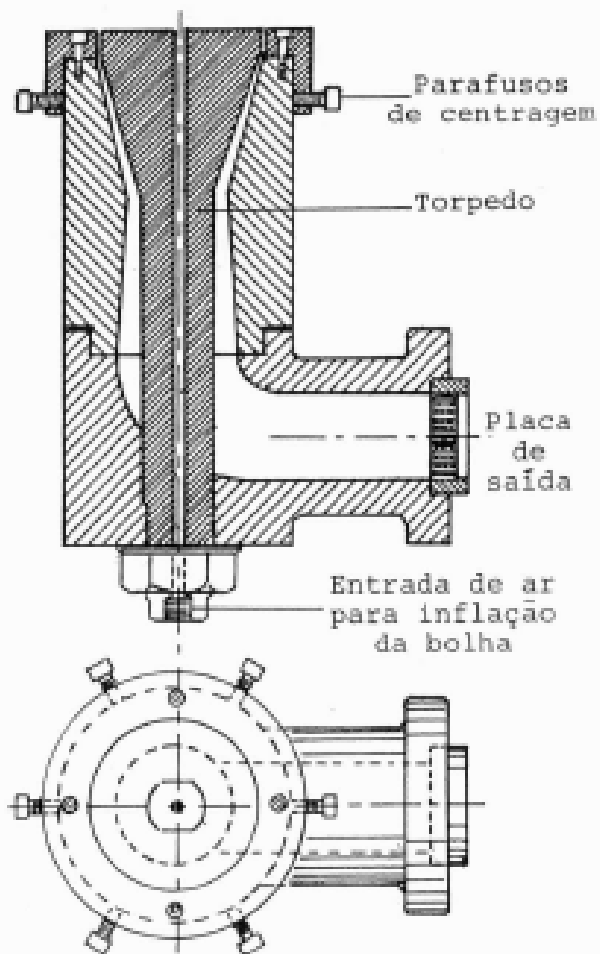


Figura 8.11 - Molde para filme tubular com alimentação lateral.

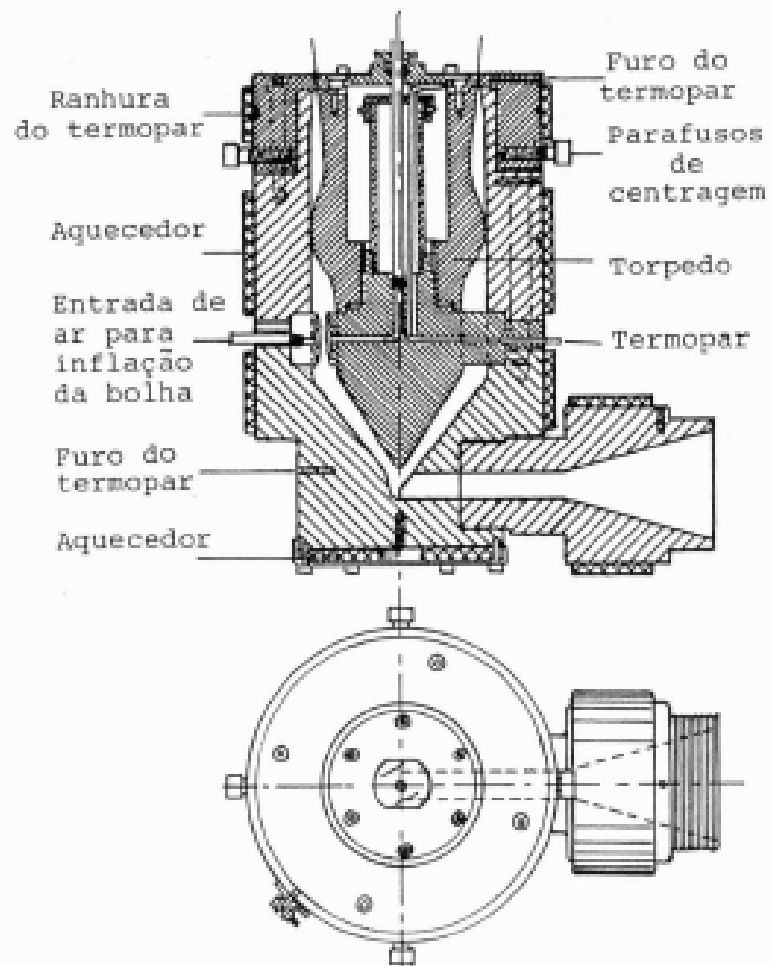
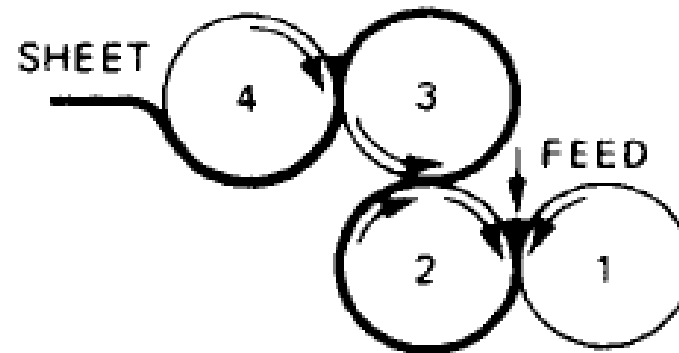


Figura 8.12 - Molde para filme tubular com alimentação inferior.

# Calandragem



# Extrusão de Tubos, Mangueiras e Revestimentos

## Extrusão de tubos

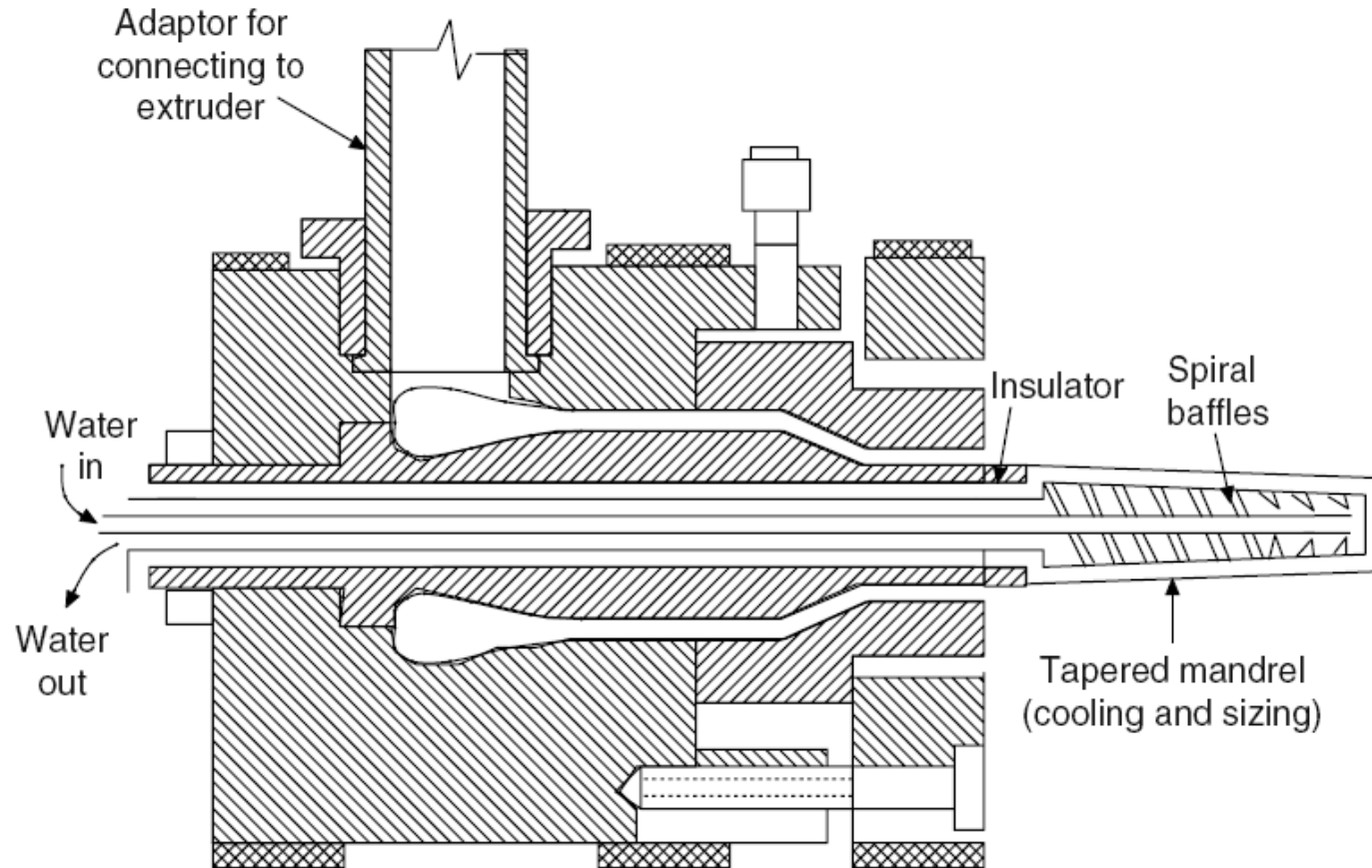


FIGURE 1.28 An extrusion die fitted with a tapered cooling and sizing mandrel for use in producing either pipe or tubing. (After Van Ness, R.T., De Hoff, G.R., and Bonner, R.M. 1968. *Mod. Plastics*, 45, 14A, Encycl. Issue, 672.)

## Extrusão de fios revestidos

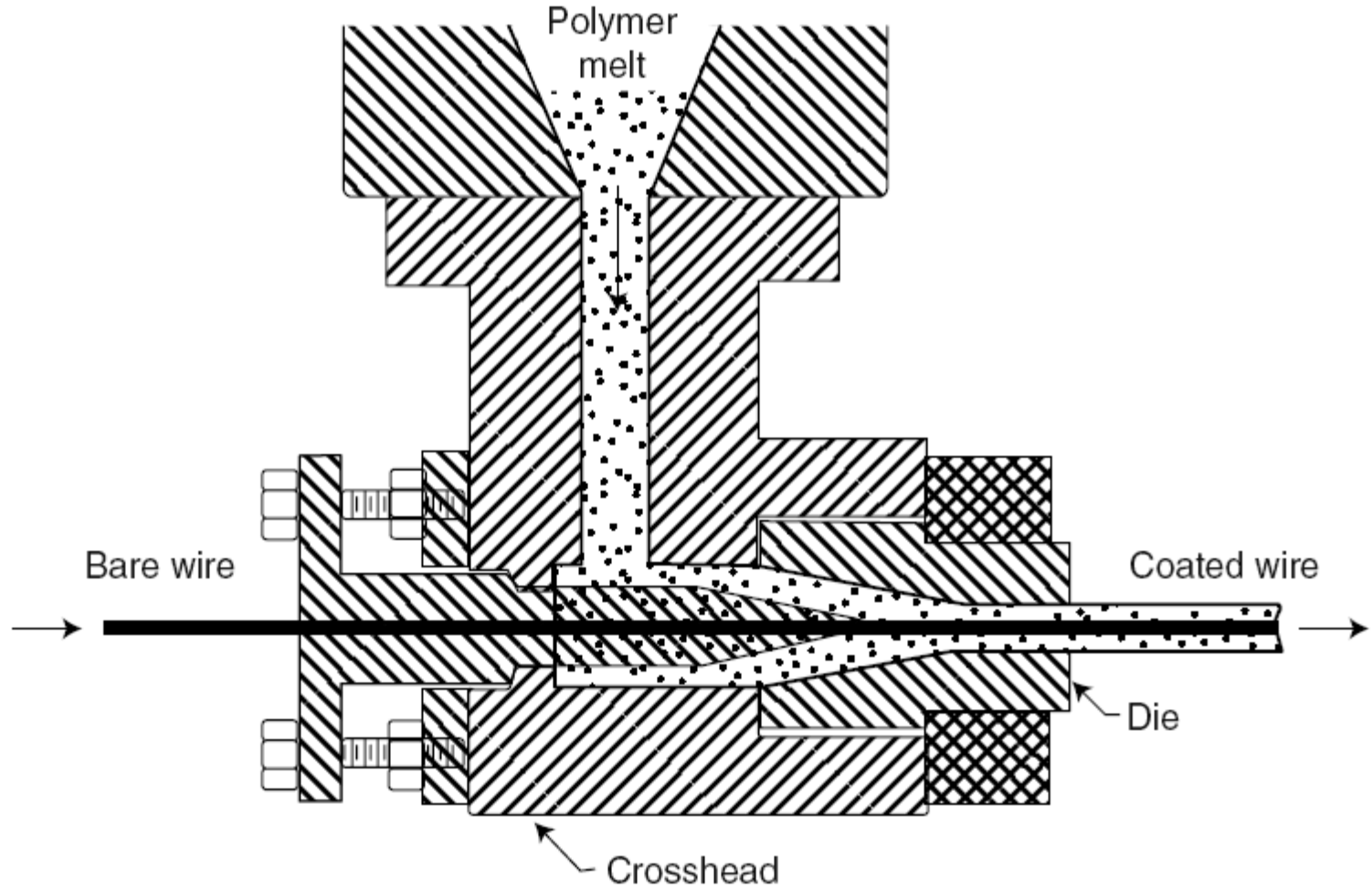


FIGURE 1.29 Crosshead used for wire coating.

# Extrusão de Filmes Planos

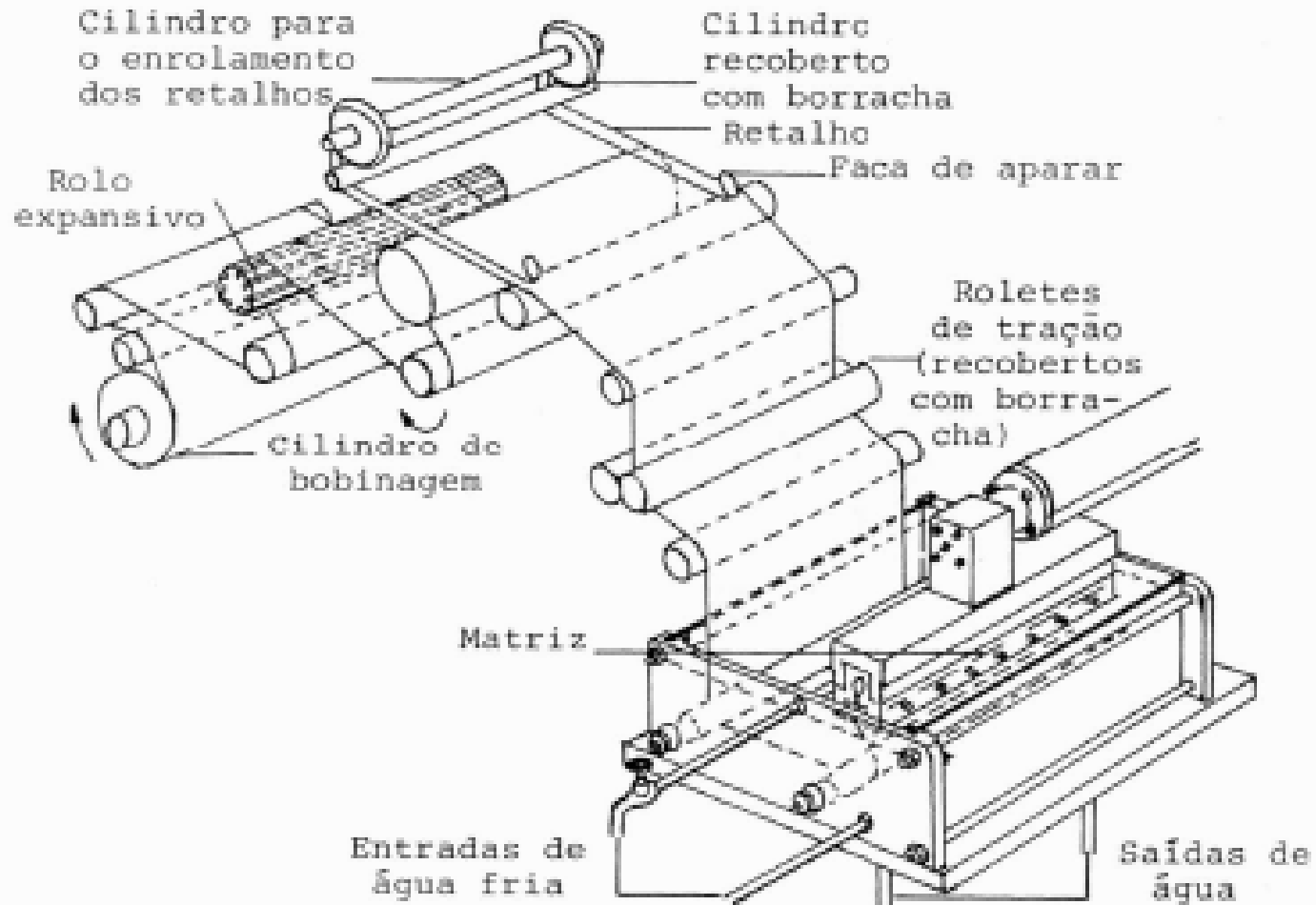


Figura 8.15 - Processo de extrusão de filmes planos com resfriamento a água.



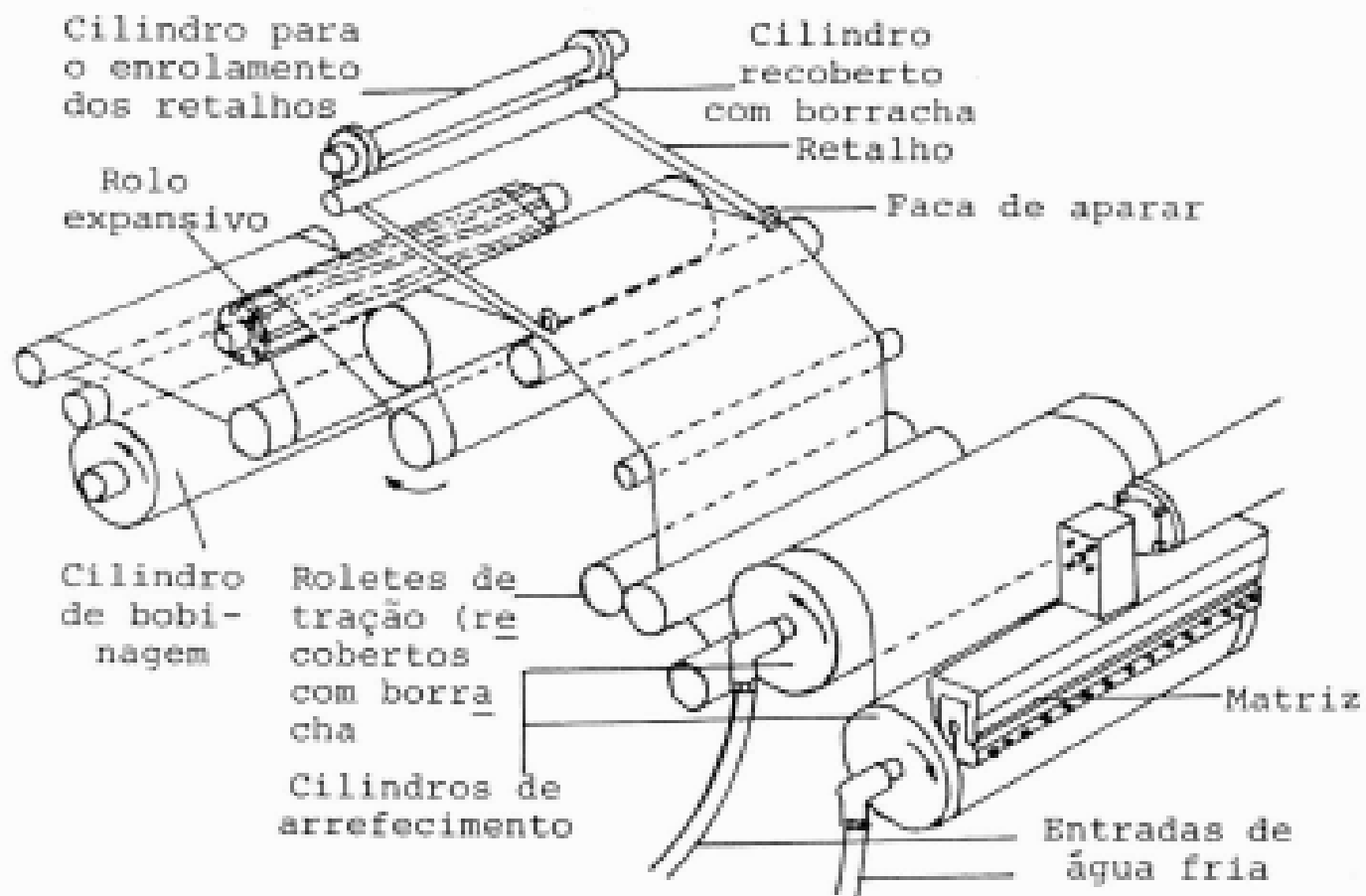


Figura 8.16 - Processo de extrusão de filmes planos com resfriamento por cilindro de arrefecimento.

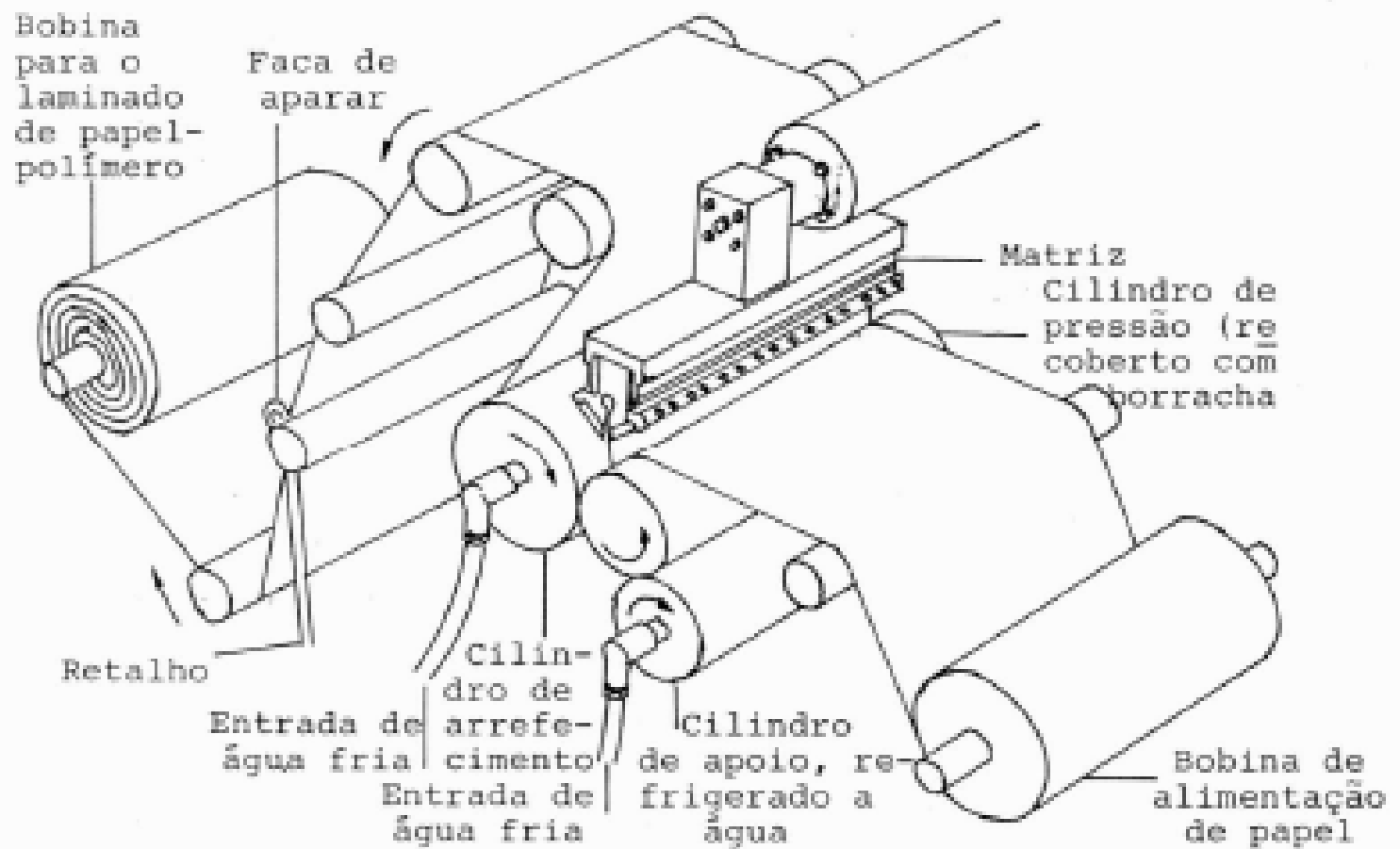


Figura 8.17 - Equipamento típico para extrusão-laminação.

Ferramenta para extrusão de Filme plano - from: Plastic Fabrication and Recycling part. 1

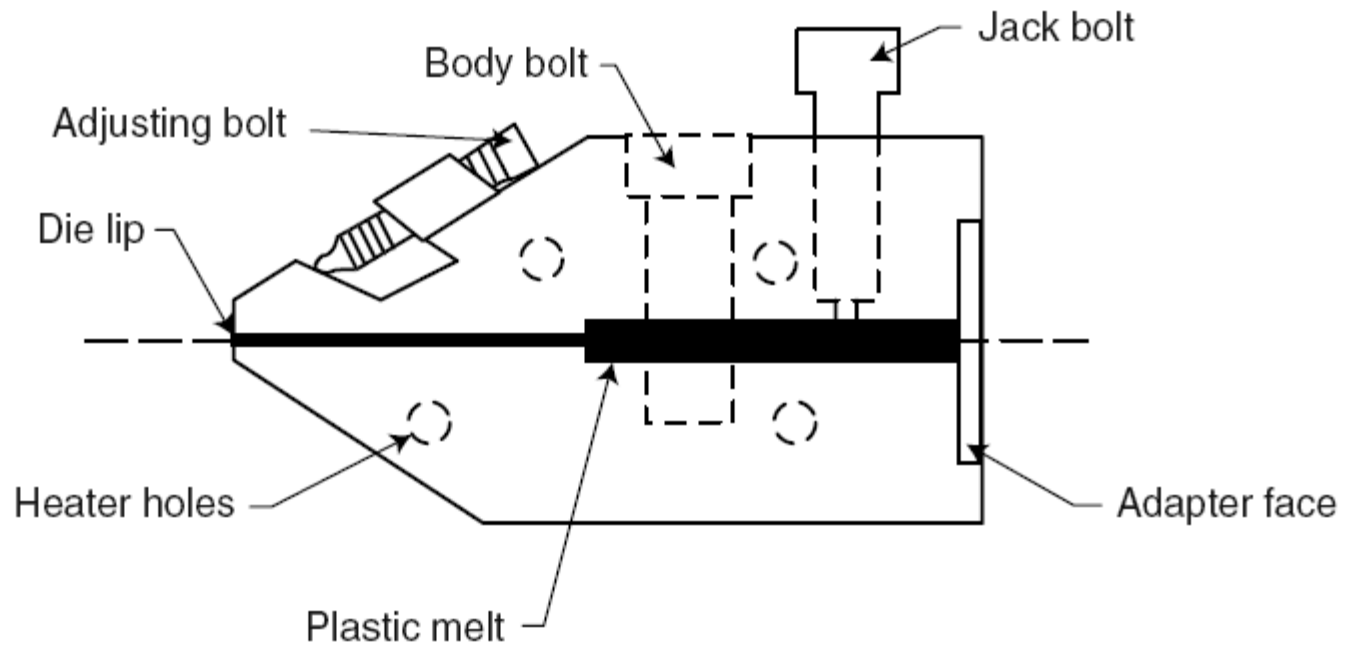
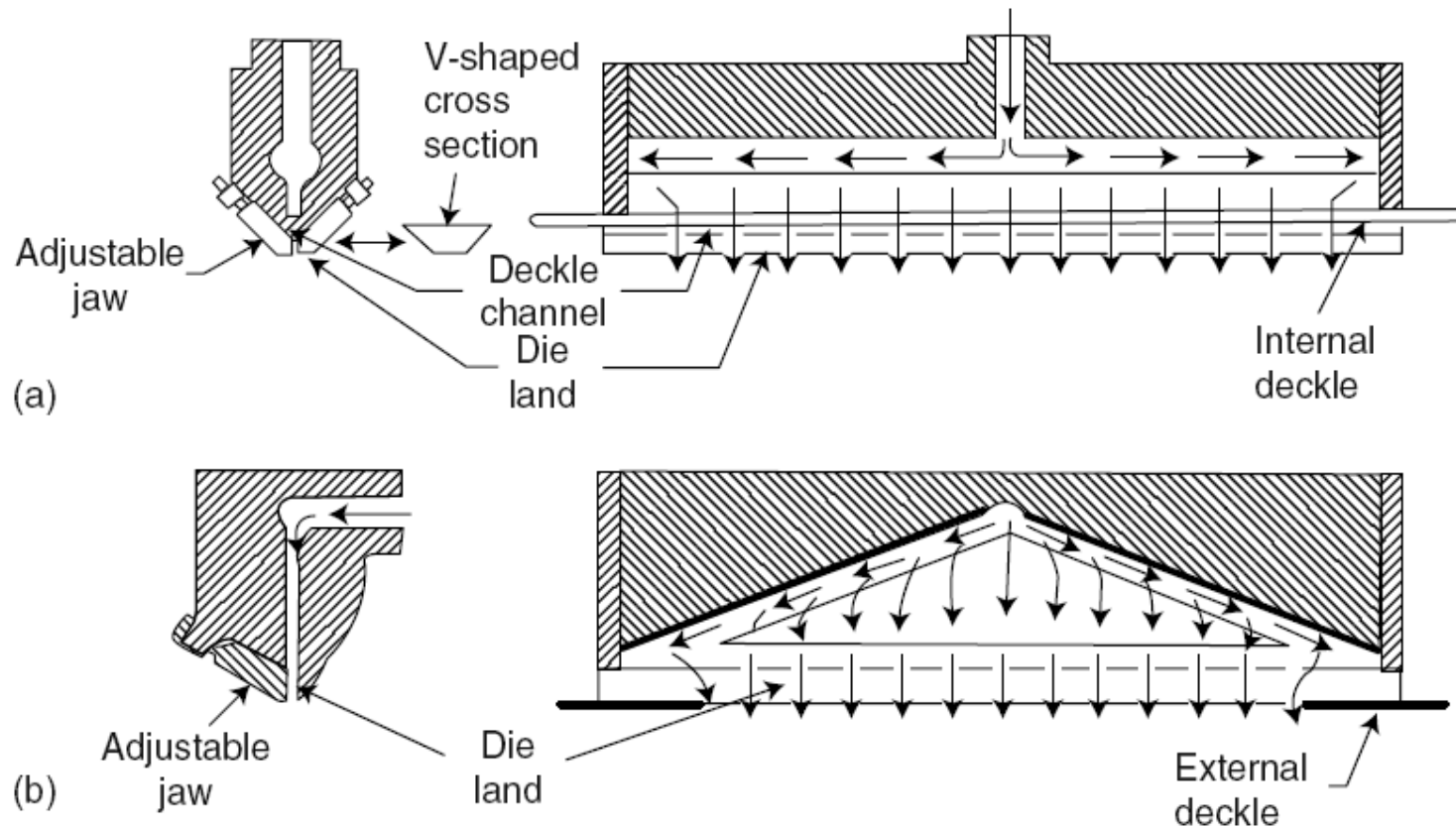


FIGURE 1.24 Sheet extrusion die.

## Ferramentas para extrusão de filmes plano



**FIGURE 1.25** Schematic cross-sections (a) T-type and (b) coat-hanger-type extrusion dies. (After *Petrothene: A Processing Guide*, 3rd Ed., 1965. U.S. Industrial Chemicals Co., New York.)

# Filmes Bi-orientados (p. ex. Polipropileno bi-orientado (POPP))

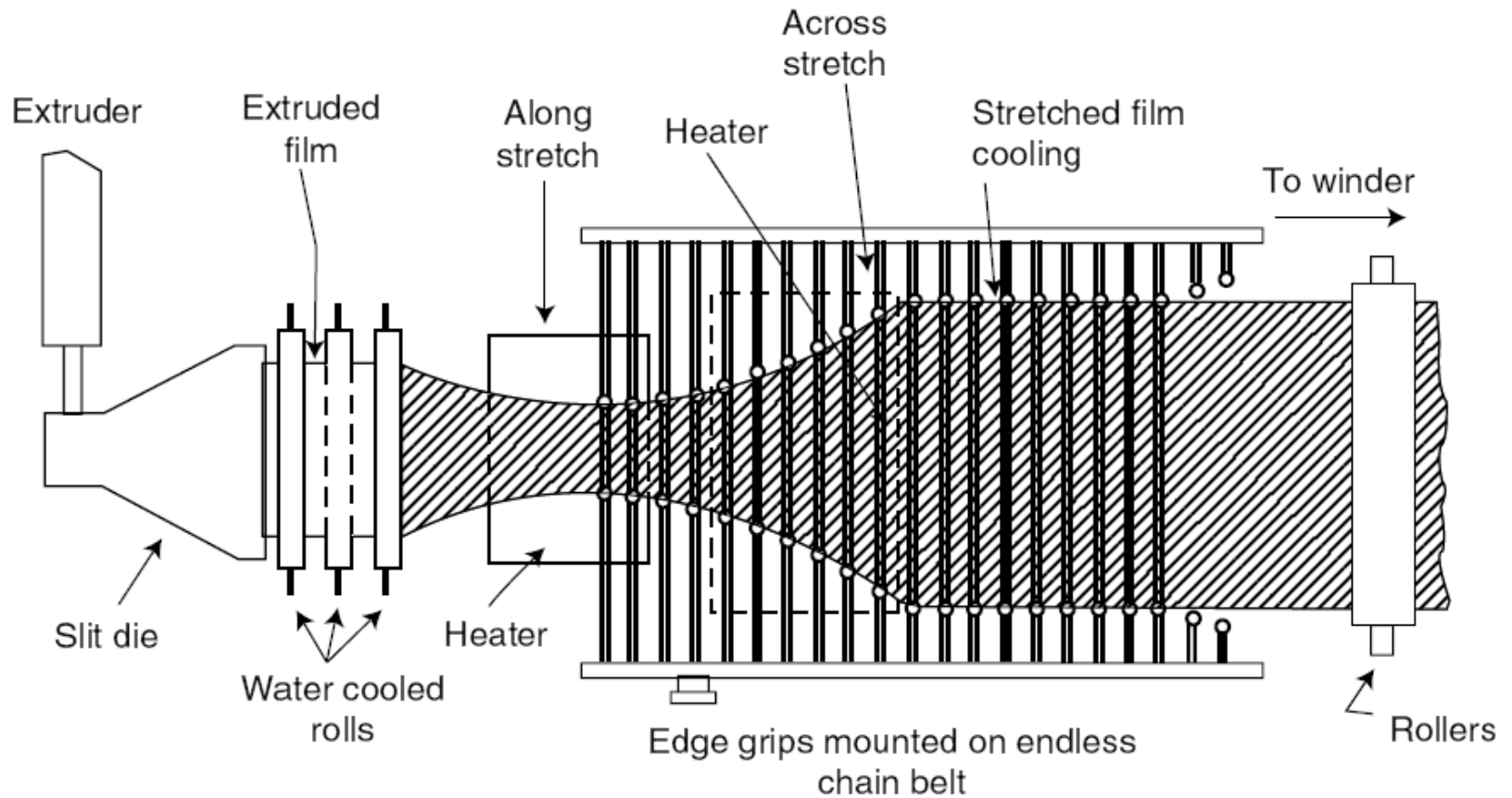


FIGURE 1.27 Plax process for manufacture of biaxially stretched polystyrene film. (After Brydson, J.A. 1982. *Plastics Materials*, Butterworth Scientific, London, U.K.)

# Moldagem por Sopros

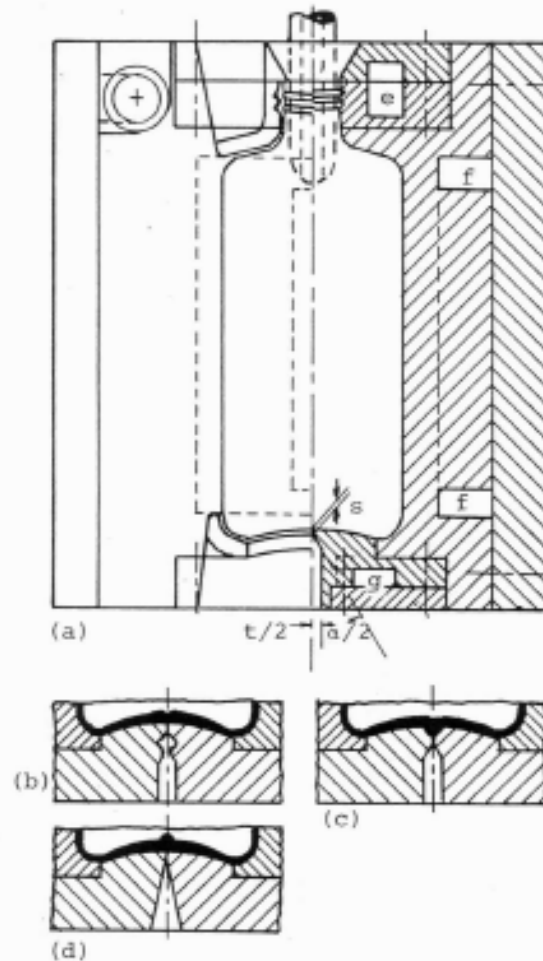


Figura 9.9 - Vista em corte de um molde para a moldagem por sopros, mostrando a bolsa de esmagamento e a refrigeração do molde. a, b, c, d) diferentes concepções da bolsa de esmagamento; e, f, g) circuitos de refrigeração para o bocal, o corpo do moldado e o fundo do recipiente, respectivamente (Observar a decomposição em inserts, para simplificação dos processos de usinagem do molde). s - Largura da plataforma de esmagamento; a - Ângulo da bolsa; t - Largura da bolsa de esmagamento.

# **Outros equipamentos para processamento de polímeros**

**Extrusoras Dupla Rosca**





## Extrusora de Rosca Dupla

Plastics Engineering - Crawford

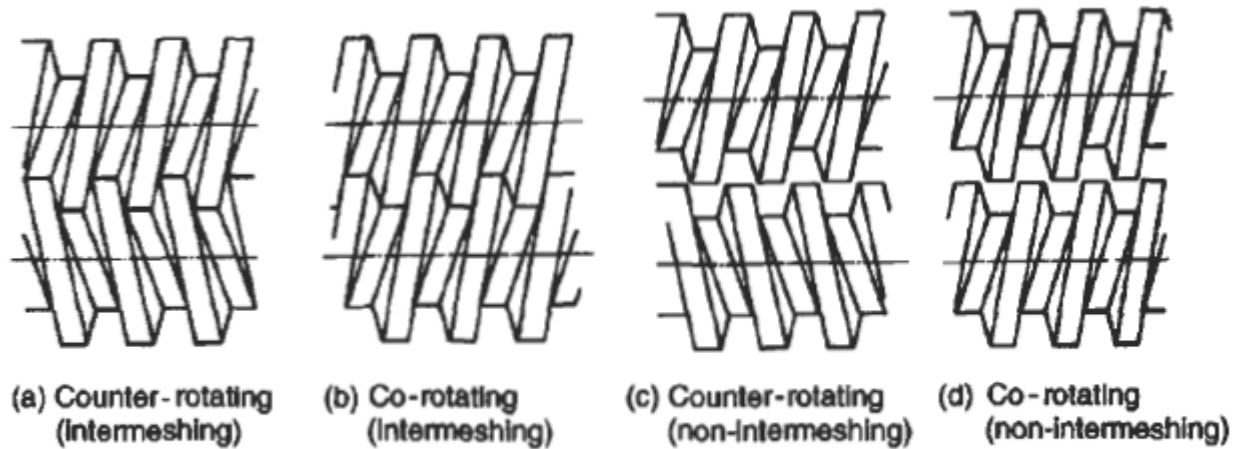


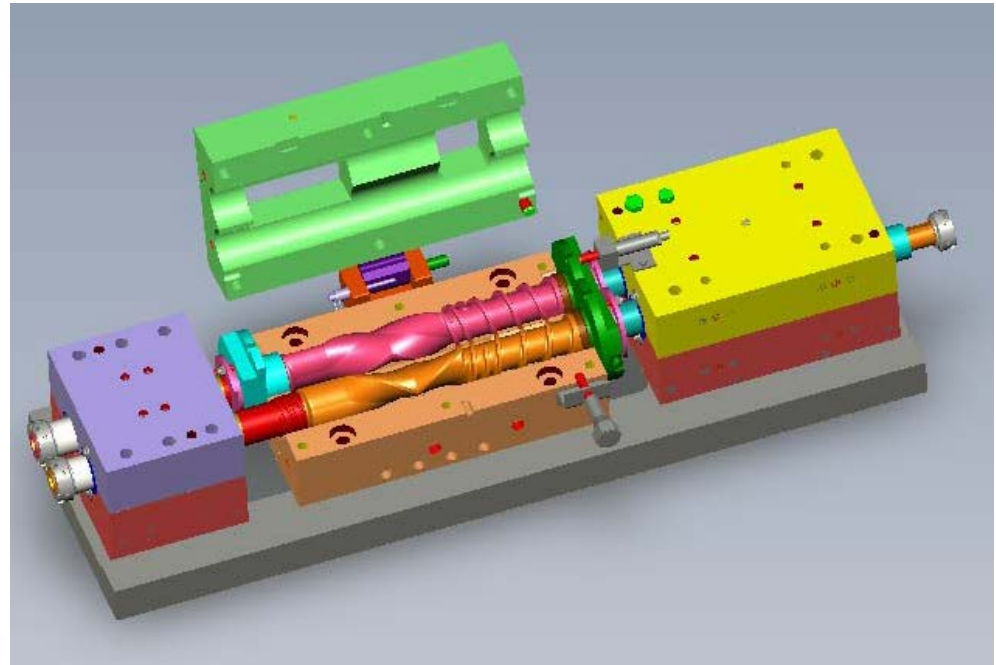
Fig. 4.14 Different types of twin screw extruder

Table 4.1

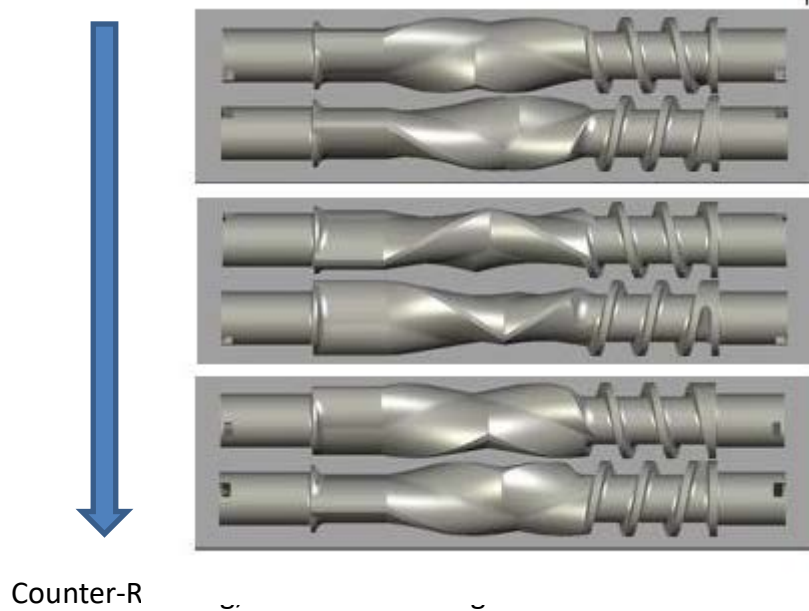
Comparison of single-screw, co-rotating and counter-rotating twin-screw extruders

Type	Single screw	Co-rotating screw		Counter-rotating twin screw
		Low speed type	High speed type	
Principle	Friction between cylinder and materials and the same between material and screw	Mainly depend on the frictional action as in the case of single screw extruder		Forced mechanical conveyance based on gear pump principle
Conveying efficiency	Low	Medium		High
Mixing efficiency	Low	Medium/High		High
Shearing action	High	Medium	High	Low
Self-cleaning effect	Slight	Medium/High	High	Low
Energy efficiency	Low	Medium/High		High
Heat generation	High	Medium	High	Low
Temp distribution	Wide	Medium	Narrow	Narrow
Max. revolving speed (rpm)	100–300	25–35	250–300	35–45
Max. effective length of screw L/D	30–32	7–18	30–40	10–21

# Farrel mixer



Farrel Continuous Mixer (FCM™)



# Processo Plastisol

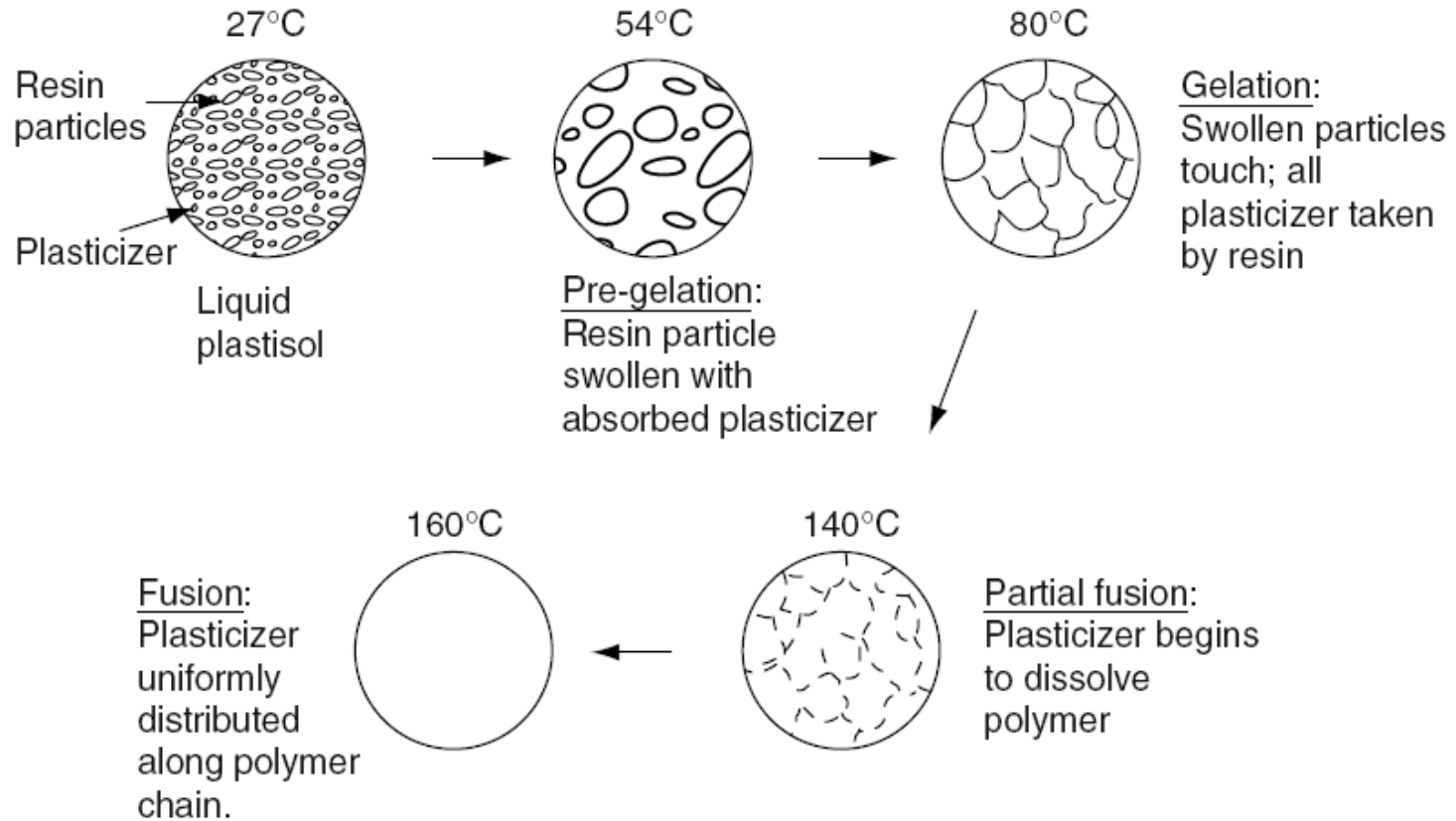


FIGURE 1.42 Various changes in a plastisol system in the transformation from a liquid dispersion to a homogenous solid.

# Outras técnica

**Spray Coating**

**Power coating**

**Esmaltagem**

**Centrifugal casting**