CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - IV REGIÃO (SP)

Minicursos 2011

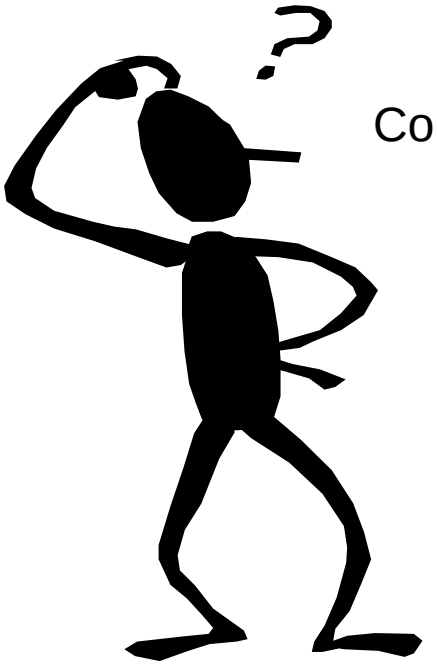
Tecnologia de materiais poliméricos
Noções da ciência dos polímeros

Ministrante: Vanessa Petrilli Bavaresco
Bacharel em Química - Pesquisadora da Univ. de Campinas (Unicamp)
Contatos: vpbavaresco@gmail.com

Apoio

Campinas, 23 de julho de 2011

Observação: A versão original desta apresentação, com slides coloridos, no formato PDF, está disponível na seção downloads do site do CRQ-IV (www.crq4.org.br)



Por que existem tantos polímeros diferentes no mercado ?

Como escolher o polímero mais adequado a uma determinada aplicação ?

Por que alguns polímeros são transparentes e, outros, opacos ?

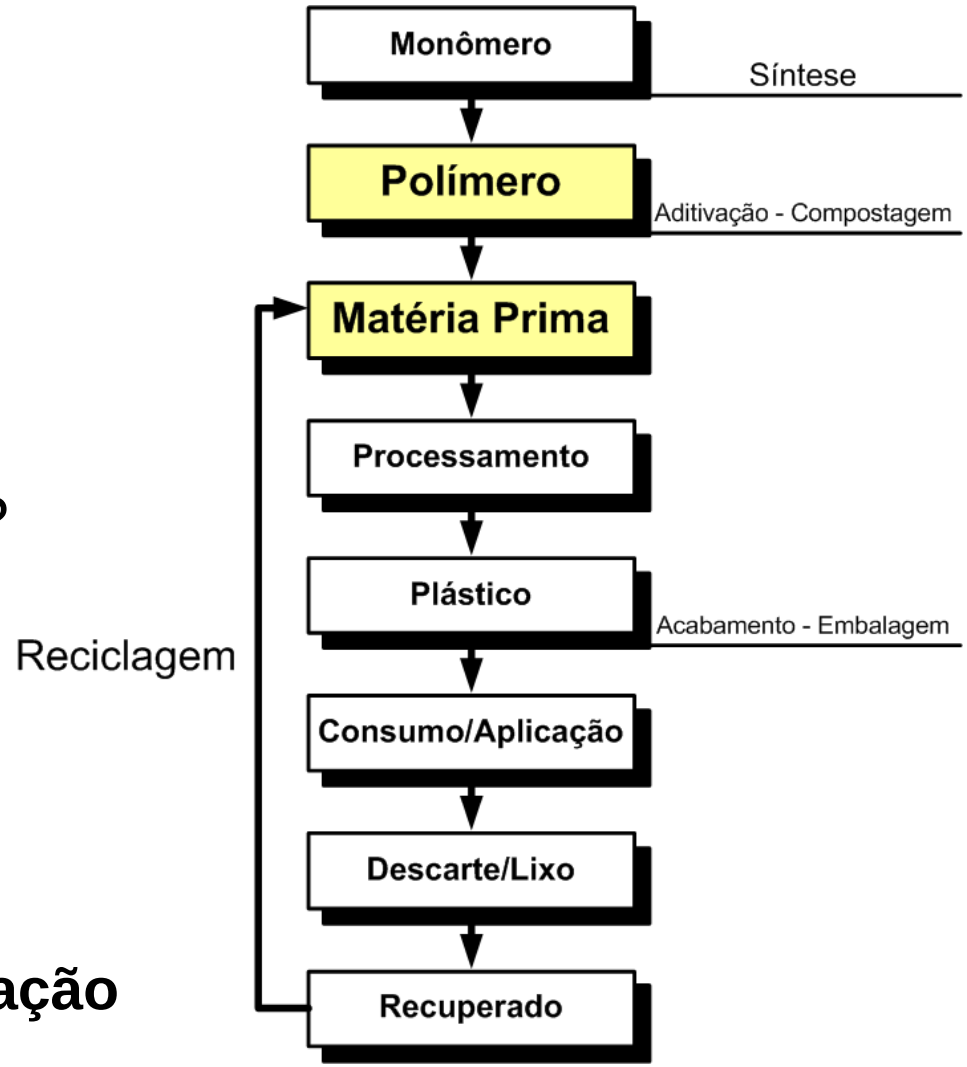
Por que os materiais poliméricos vem ganhando a cada dia mais espaço no mercado, substituindo os materiais tradicionais nos diversos segmentos industriais ?

Qual a diferença entre um plástico, uma borracha e uma resina termofixa ?

Posso usar um mesmo polímero para aplicações diferentes ?

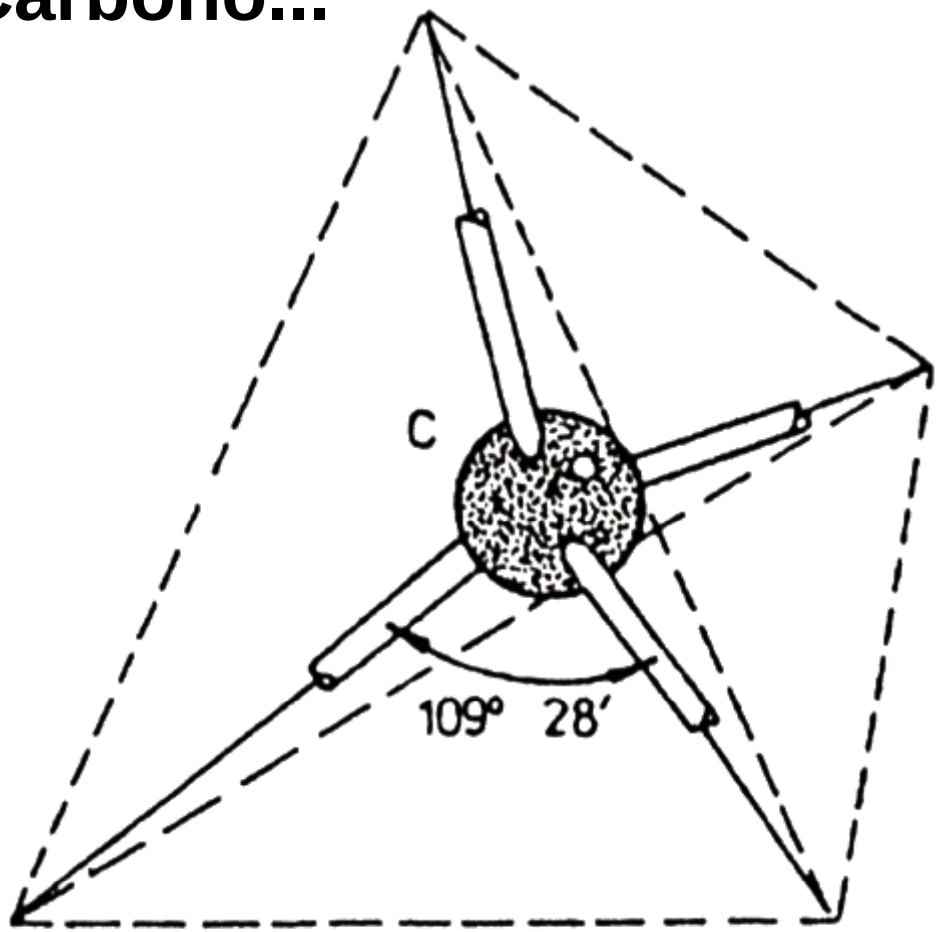
Polímero
versus
plásticos...

Existe diferença ?



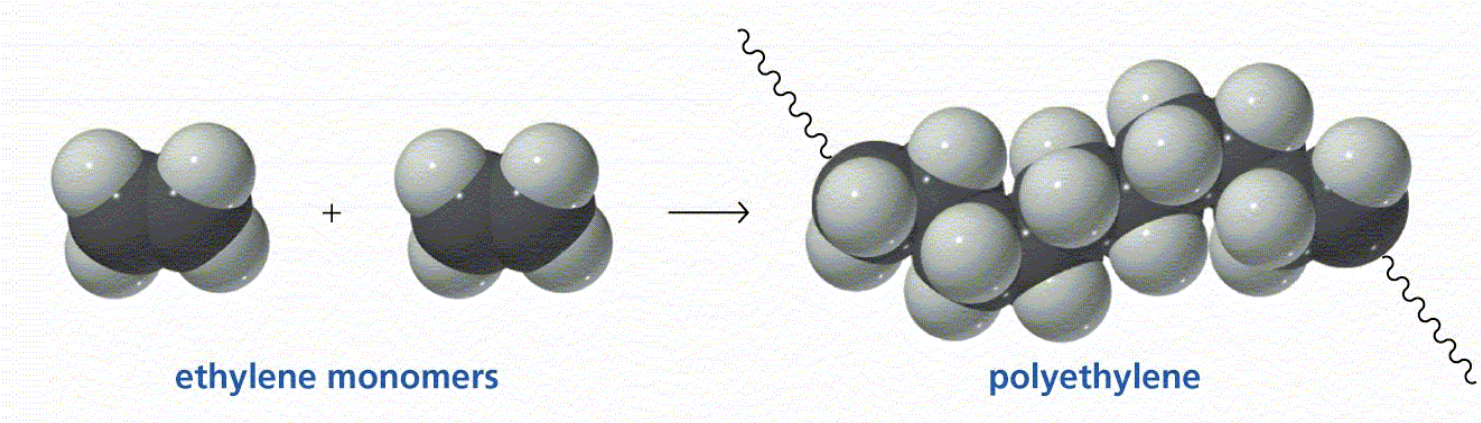
Processo de Transformação

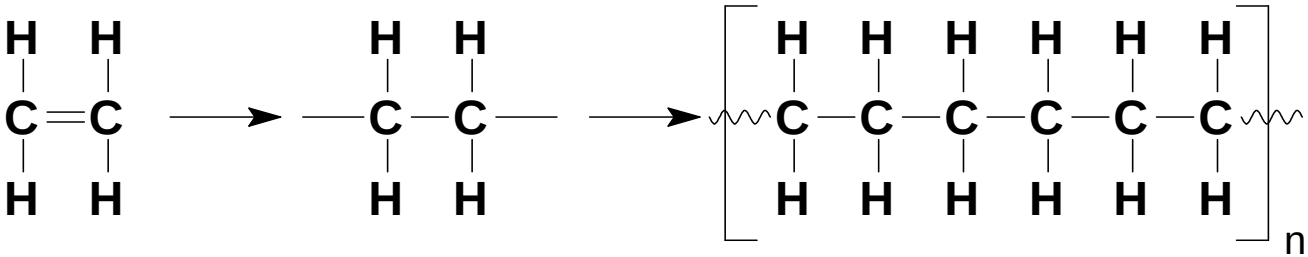
A química do Carbono...



Polímeros

- A palavra polímeros significa muitos “meros”, unidades de formação de uma molécula longa - ***macromolécula***



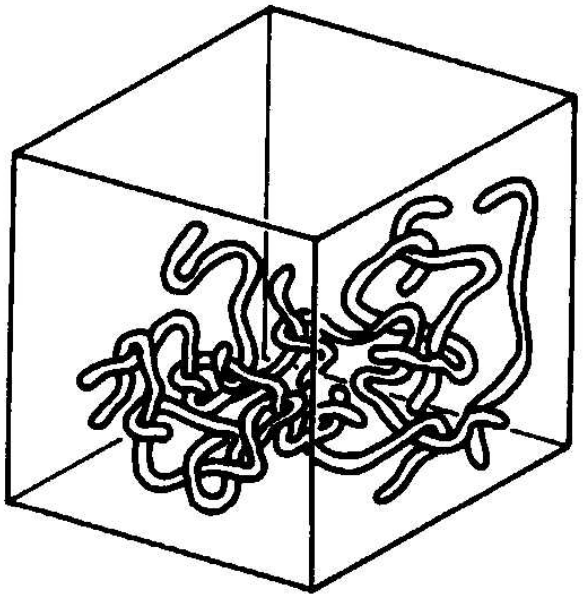


Monômero Etileno **Mero** **Polímero Polietileno**

Polímeros

Natureza macromolecular – Massa Molar (MM) da ordem de 10.000

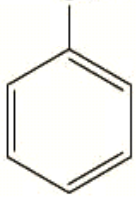
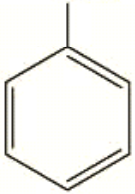
entre 1000 e 10.000 Da ou g/mol teremos um oligômero
acima de 100.000 g/mol – ultra alta massa molar



- ✓ Forças intermoleculares
- ✓ Características especiais
- ✓ Solução com elevada viscosidade
- ✓ Formam filmes a partir da evaporação do solvente
- ✓ Apresentam comportamento viscoelástico

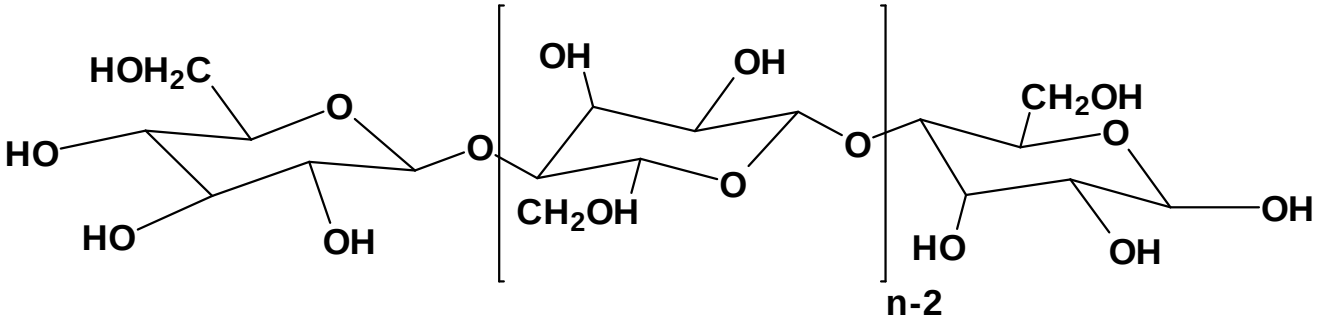
Monômeros e Meros

✓ **Bifuncionais**

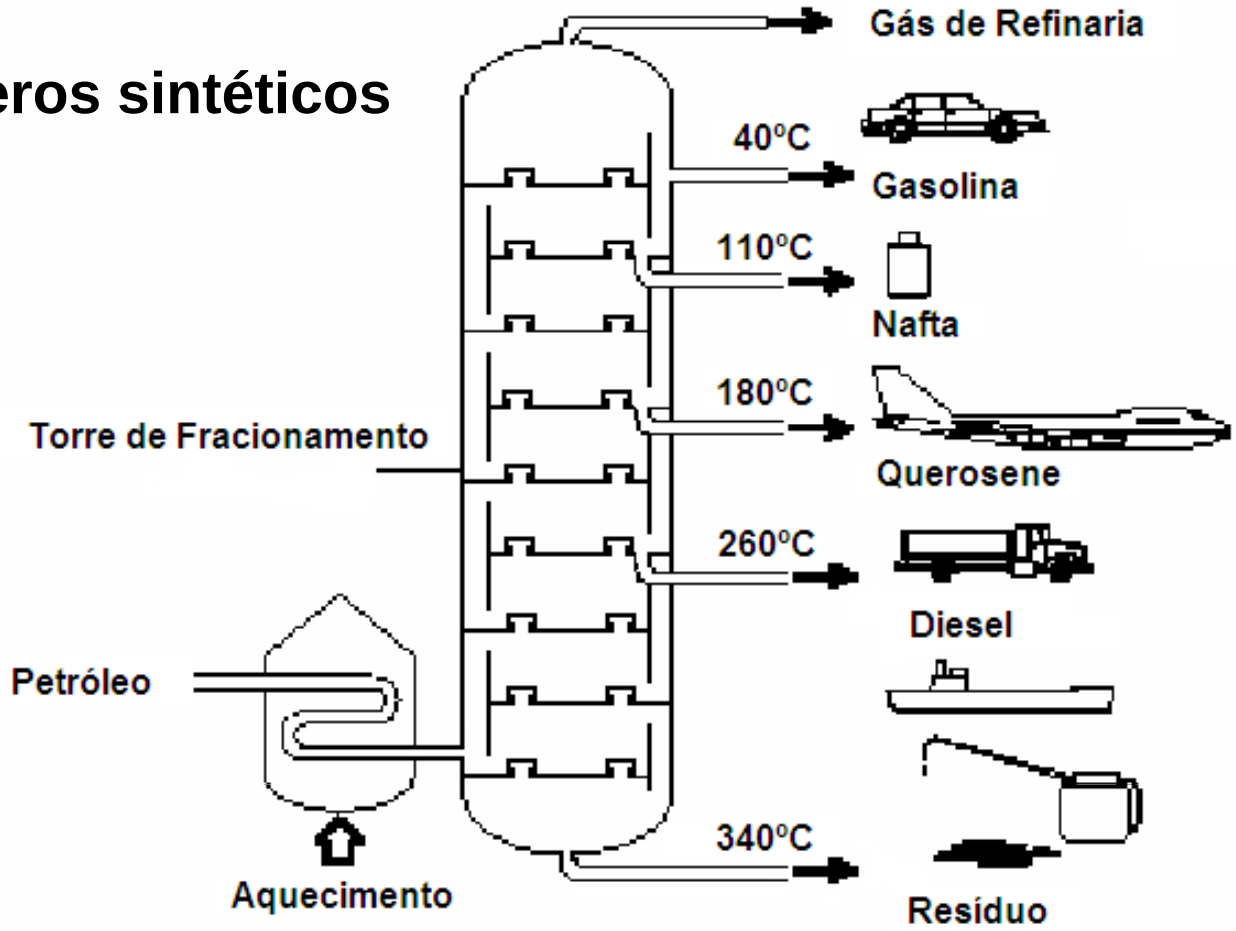
$CH_2{=}CH_2$	$-CH_2-CH_2-$
$CH_2{=}CH(Cl)$	$-CH_2-CH(Cl)-$
$CH_2{=}CH-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-$
$CH_2{=}CH$ 	$-CH_2-CH-$ 
$CF_2{=}CF_2$	$-CF_2-CF_2-$

Polímeros naturais

- ✓ Borracha natural
- ✓ Amido
- ✓ Celulose

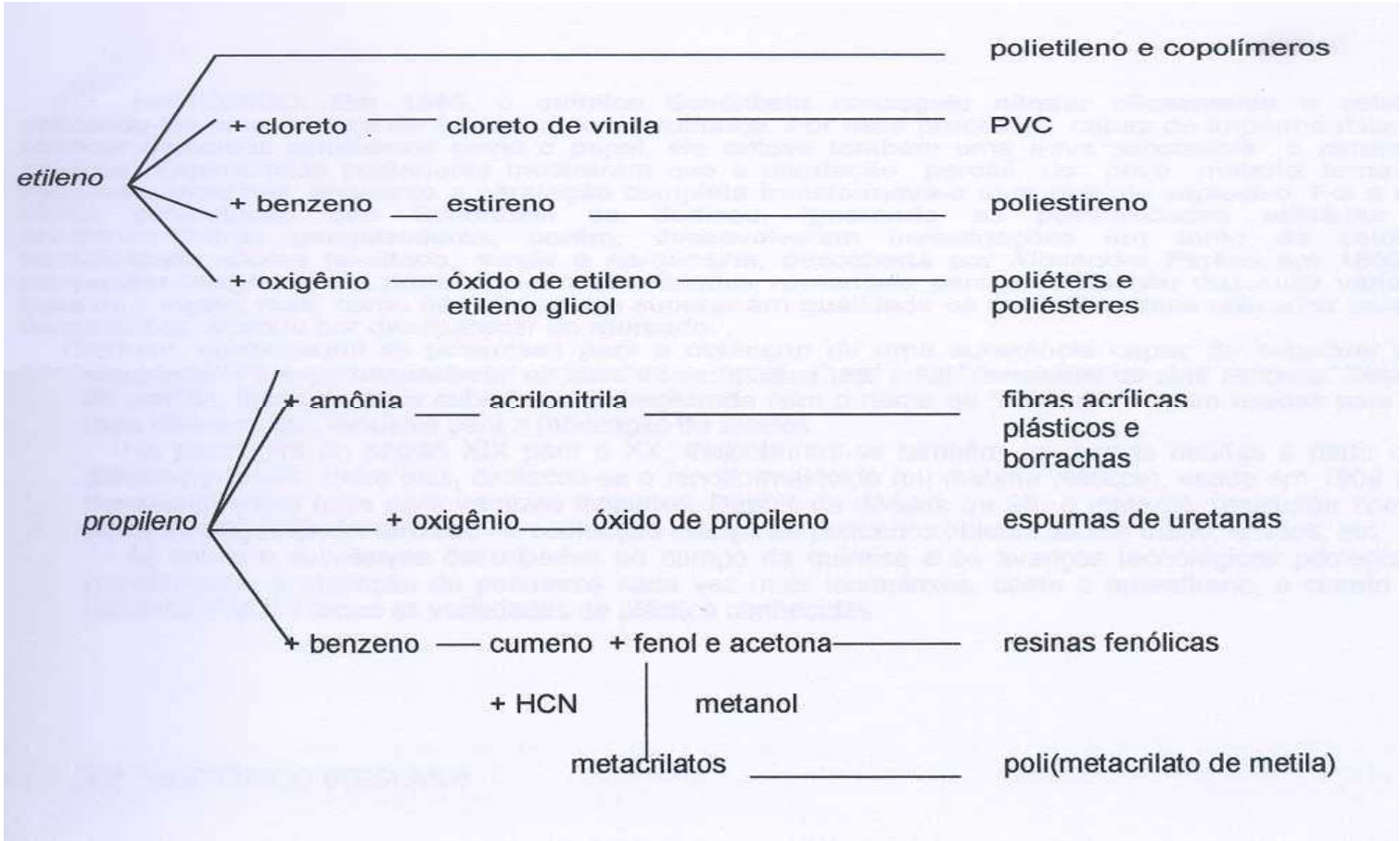


Polímeros sintéticos



~ 30 ton de petróleo para produzir ~ 1 ton de PP ou PE

Exemplos de fontes de monômeros para obtenção de alguns polímeros sintéticos



Hulha (carvão mineral)

- ✓ A hulha quando submetida a uma destilação seca pode produzir gases de hulha, amônio, alcatrão da hulha e coque (resíduo)

Destes subprodutos são obtidos

- ✓ Do gás de hulha

  Etileno, metano, amônia (NH_3), uréia e aminas: PE, res. formaldeído

- ✓ O alcatrão da hulha

  Benzeno: Poliestireno (PS), Poliuretano (PU)

- ✓ Do coque

  Acetileno: Polietileno (PE), Policloreto de vinila (PVC)

Definições Polímeros

Polimerização:

É a síntese de um polímero onde um conjunto de reações químicas promovem a união de moléculas simples (meros) por
ligação covalente, para a formação de uma cadeia polimérica

Resina:

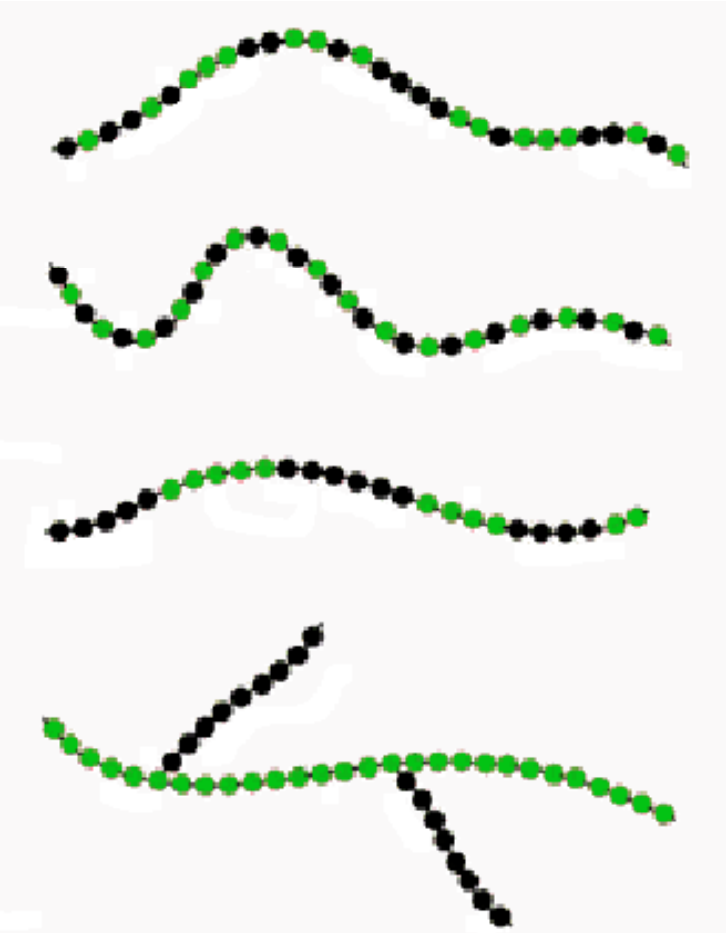
Qualquer matéria-prima polimérica no estado termoplástico, fusível e insolúvel em água, mas solúveis em outros meios líquidos. São resinas: um termoplástico ou um termofixo antes da cura [NUNES, 2002]

Homopolímero: Polímero onde a cadeia principal é formada por um único mero

Ex: Polietileno, Polipropileno, Poli cloreto de vinila

Copolímero: cadeia de polímero constituída por dois ou mais meros diferentes. Pode ser considerado uma mistura química de polímeros.

- ✓ Aleatório – Etileno / acetato de vinila (EVA), usado como adesivo e Estireno-butadieno (SBR) – borracha pneu
- ✓ Alternado – Anidrido maleico-estireno
- ✓ Em Bloco – Estireno-butadieno-Estireno (SBS) e Estireno Acrilonitrila (SAN)
- ✓ Enxertado – ABS - acrilonitrila / butadieno / estireno, elastômero (borrachas das portas de refrigerador)



Blenda: mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre eles.

Miscibilidade x Compatibilidade

Redes poliméricas interpenetrantes

IPN, sIPN

XENOY: Policarbonato + Poli(butileno tereftalato) (ou outros poliésteres), reduzir o custo do Policarbonato

Compósito: material sintético constituído de duas ou mais fases fisicas e/ou quimicamente distintas**.**

- Exemplos na natureza: madeira (celulose + lignina); osso (colágeno + apatita).
- Exemplos consagrados: borracha + negro de fumo; asfalto; concreto;
- Atualmente a demanda para materiais compósitos tem crescido, principalmente nas indústrias aeronáutica, espacial, automobilistica, construção civil, etc.

matriz **+** **reforço**

Fibras longas

Particulado

Nomenclatura baseada no monômero

Homopolímero - Poli + nome do monômero

- ✓ Polietileno, poliestireno e polipropileno
- ✓ Poli(cloreto de vinila) - PVC, poli(etileno tereftalato) - PET

Copolímero: Copolímero + meros;
onde primeiro mero é o de maior proporção

- ✓ Copolímero de butadieno-estireno: SBR

75% butadieno; 25% estireno

Emprego de siglas

Altamente recomendado

Principais Polímeros	Siglas
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Poliestireno	PS
Poliestireno de alto impacto	PSAI (HIPS)
Terpoli (acrilonitrila-butadieno-estireno)	ABS
Copoli (etileno-acetato de vinila)	EVA
Resina de melamina-formaldeído	MR
Poli (etileno tereftalato)	PET
Policarbonato	PC
Poliamidas	PA

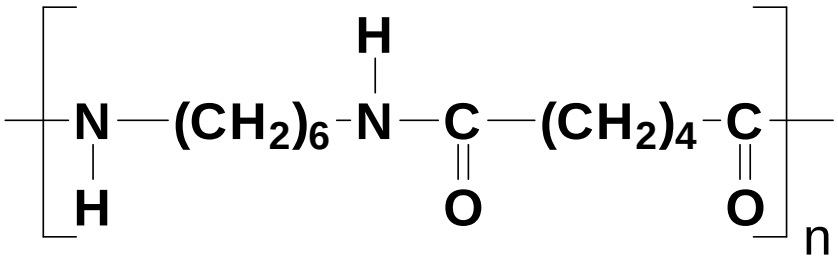
Nomenclatura segundo bases empíricas

Nylon 6.6: poli (hexametileno adipamida)

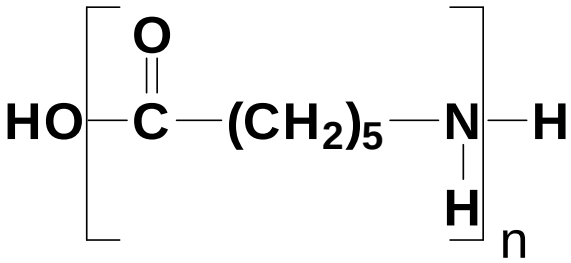
Diamina e diácido

Nylon 6: policaprolactama

Caprolactama



Nylon 6.6



Nylon 6

se refere ao número de átomos de carbono dos aminoácidos que deram origem ao polímero

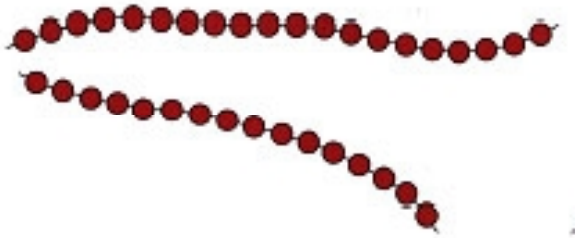
Uso de marcas registradas

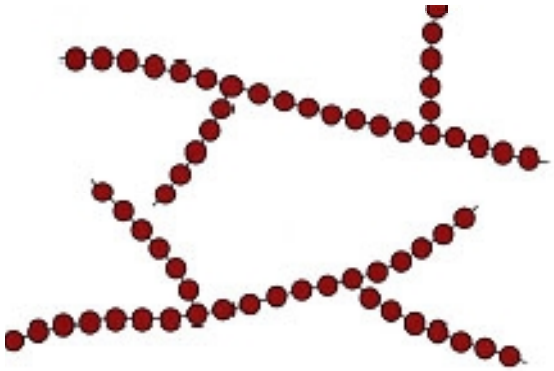
Marca Registrada	Fabricante	Resina
Teflon ®	Du Pont	PTFE
Lycra ®	Du Pont	Poliuretano elastomérico
Nylon ®	Du Pont	Poliamidas (PA's)
Baquelite ®	Union Carbide	Fenol Formaldeído
Araldite ®	Ciba	Epoxi

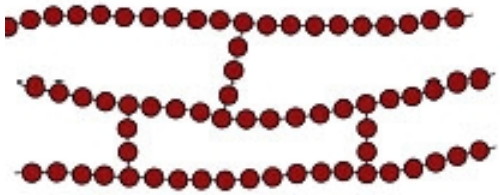
Classificação

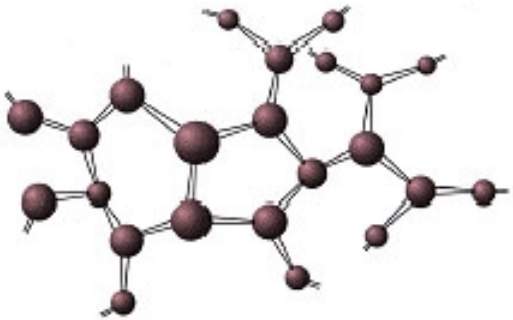
Tipo de cadeia polimérica

- ✓ Cadeias lineares
- ✓ Cadeias ramificadas
- ✓ Cadeias com poucas ligações cruzadas
- ✓ Cadeias com muitas ligações cruzadas









Classificação Tecnológica

- Termoplásticos
  - de uso comum (commodities)
  - de Engenharia
  - de uso especial
- Termofixo (Termorrígido)

Classificação quanto ao comportamento mecânico

- Plásticos
  - Termoplásticos
  - Termofixos
- Elastômeros

Classificação Tecnológica

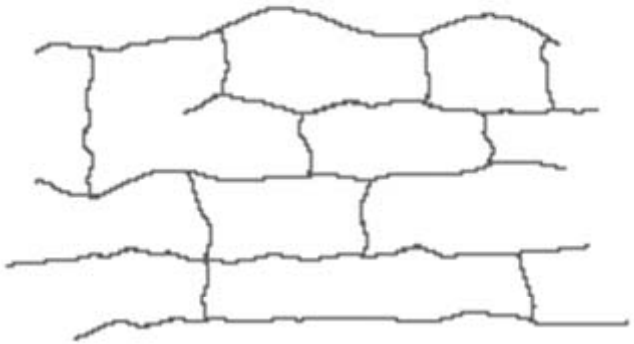
Termoplásticos

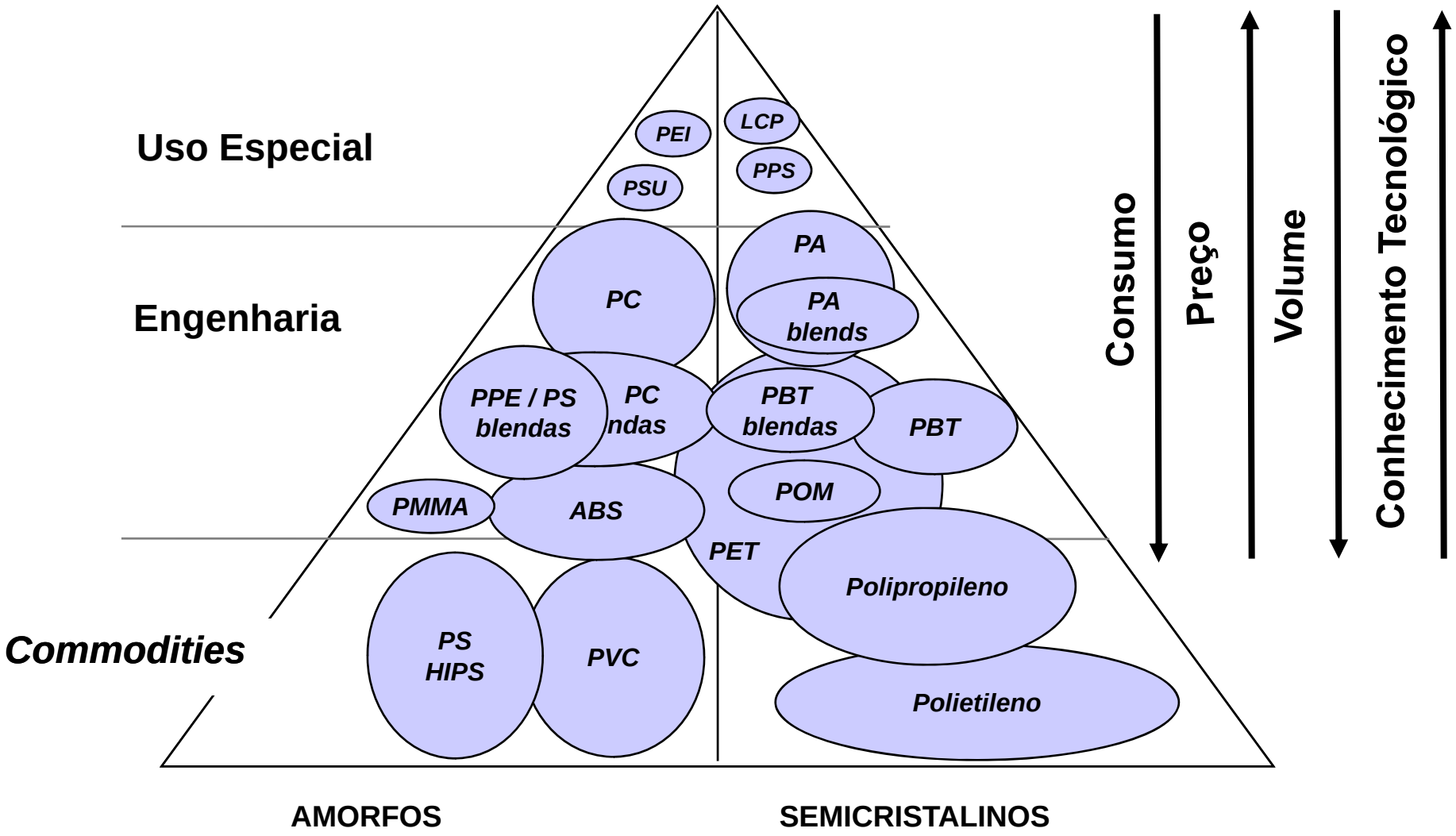
✓Linear

✓Ramificada

Termofixos

✓Reticulada




Uso Especial
Engenharia
Commodities
PEI
LCP
PSU
PPS
PC
PA
PA blends
PPE / PS blendas
PC ndas
PBT blendas
PBT
PMMA
ABS
POM
PET
Polipropileno
PS HIPS
PVC
Polietileno
Consumo
Preço
Volume
Conhecimento Tecnológico
AMORFOS
SEMICRISTALINOS

Comportamento térmico e/ou processabilidade

TERMOPLÁSTICO

Aquecimento (amolecimento)

↓

Deformação mecânica

↓

Resfriamento (endurecimento)

TERMOFIXO

Resina original

↓

Aquecimento moldagem

↓

Cura (reticulação)

↓

Resfriamento

Elastômeros

Polímero que, à temperatura ambiente, pode ser deformado repetidamente pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço deve voltar rapidamente ao tamanho original.

Elastômeros Termoplásticos (TPE´s)

Conjugam as propriedades das borrachas com a facilidade de transformação dos plásticos.

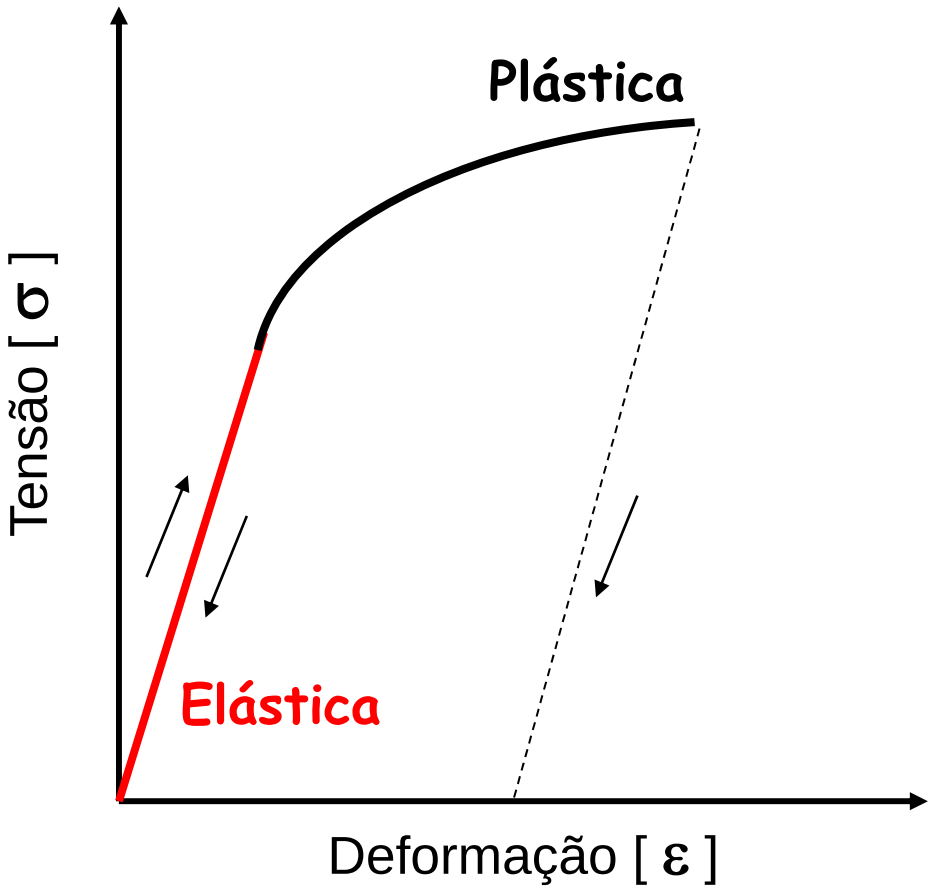
Comportam-se como borrachas, mas são processados como plásticos.

Podem ser reprocessados indefinidamente, sendo, portanto, recicláveis.

Classificação - Borrachas

Fins Gerais	Resistentes a solventes	Resistentes ao Calor
Borracha natural (NR)	Poli sulfetos (T)	Silicones (MQ)
Poliisopreno (IR)	Policloropreno (CR)	Poliacriladas (ACM)
Poli(estireno-butadieno) (SBR)	Nitrílicas (NBR)	Borrachas fluoradas (CFM)
Butílica (IIR)	Poliuretanos (PU's)	Polietileno clorado (CM)
Poli (etileno-propileno-dieno) (EPDM)	Poliéster (AU) Poliéter (EU)	
Polibutadieno (BR)		

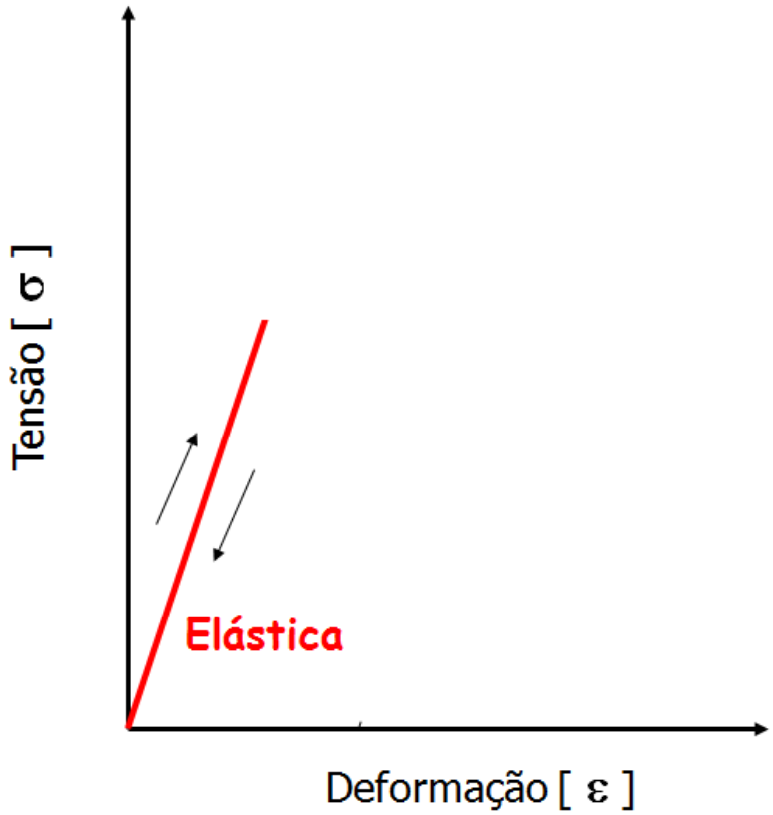
Classificação Comportamento Mecânico - Termoplásticos



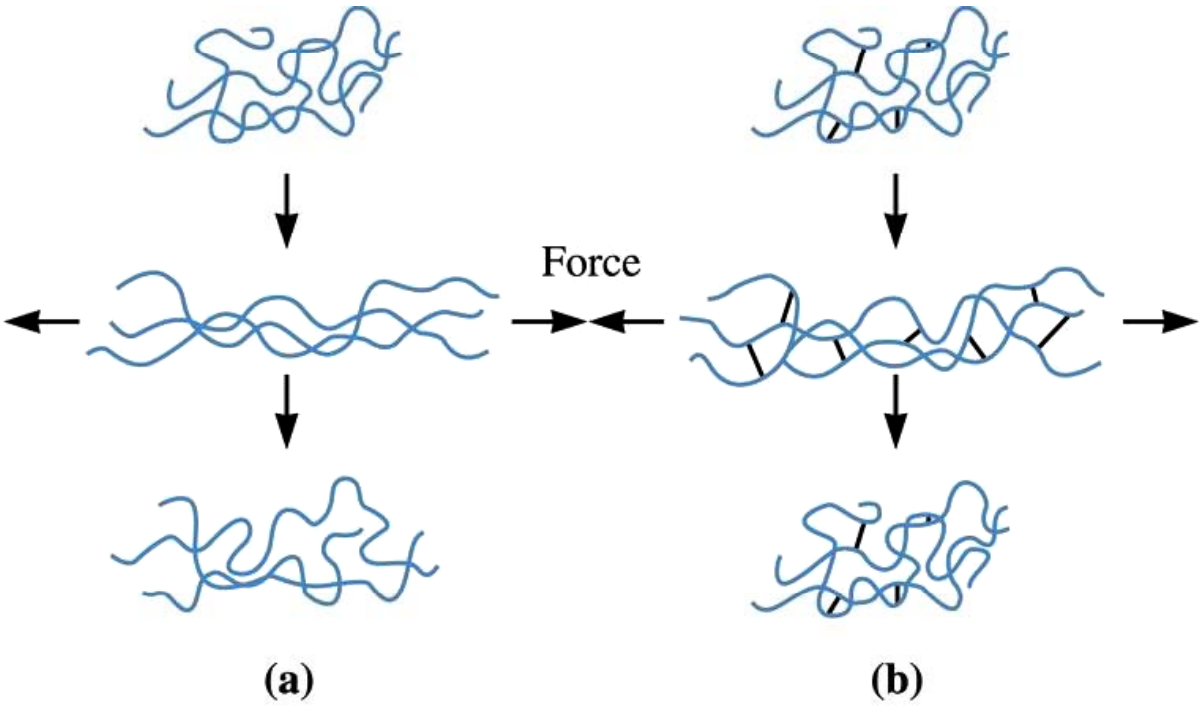
Classificação Comportamento Mecânico - Elastômeros

- Exibem elasticidade em longas faixas de deformação na temperatura ambiente após o processo de **vulcanização**

- **Cadeias com ligações cruzadas,** semelhante às dos termofixos, porém em menor densidade de reticulação



Mecanismo de Extensão das Borrachas



Polímeros - Morfologia

A **cristalinidade** pode ser definida como um alinhamento de segmentos de cadeias gerando uma rede tridimensional com alto nível de organização.

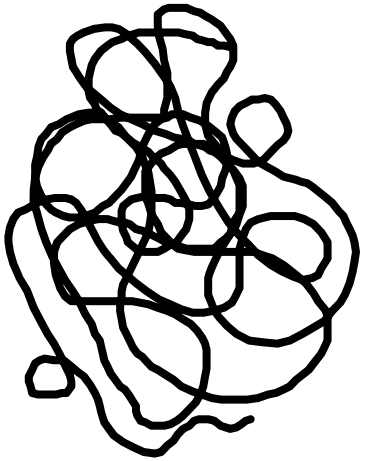
- ✓ Regiões cristalinas são chamadas de "CRISTALITOS"

Cristalização total é impossível

- ✓ Seria necessário organizar um número muito elevado de átomos de carbono e consequentemente de cadeias poliméricas
- ✓ Propriedades de processamento: adquiridos devido a alterações morfológicas durante o processamento (estiramento, cristalização, etc.)
- ✓ Aditivos : utilizados para alterar propriedades ou melhora o desempenho do processamento

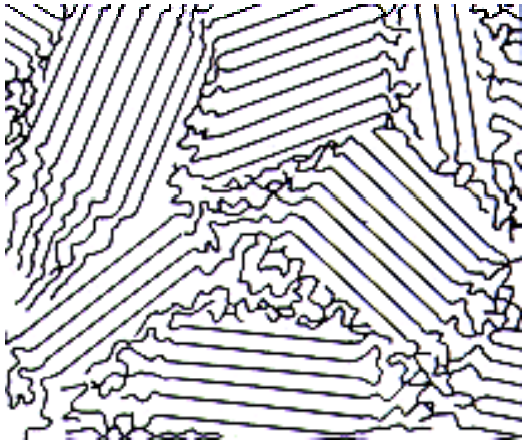
Amorfo

Não apresenta ordenamento das cadeias

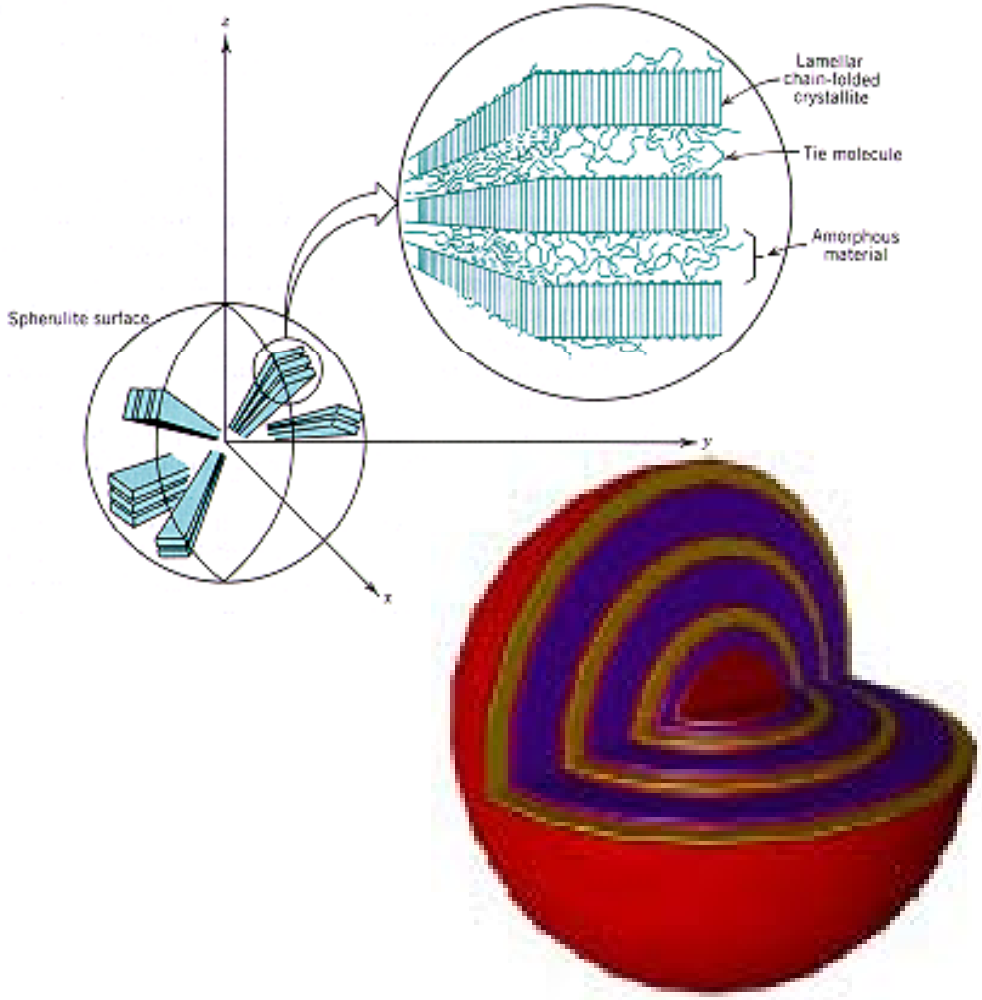


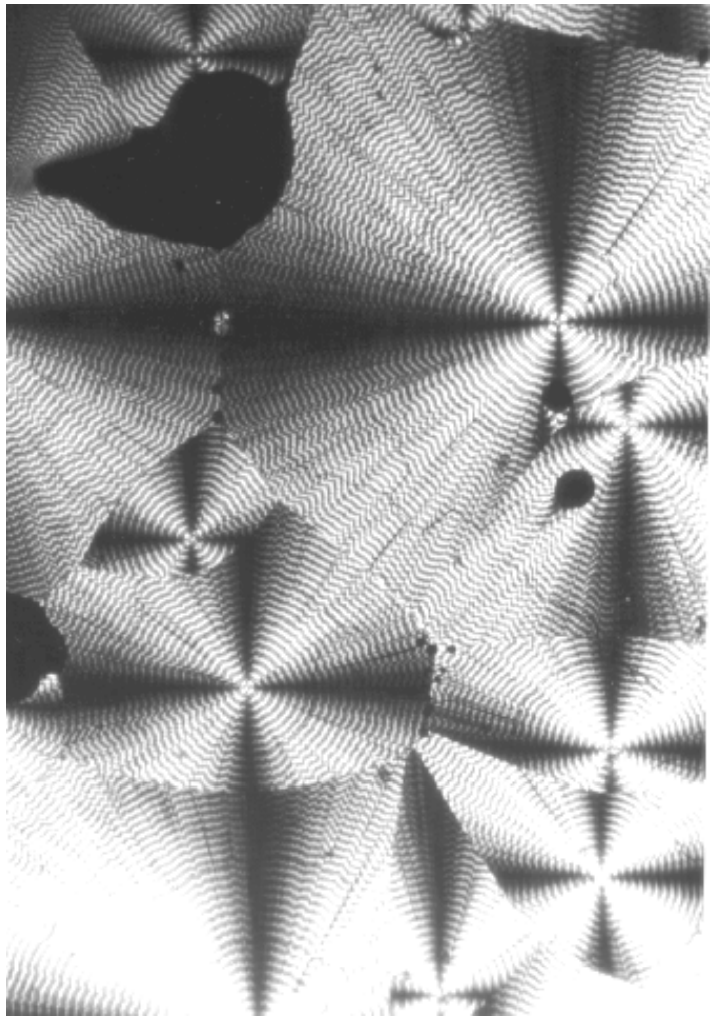
Semicristalino

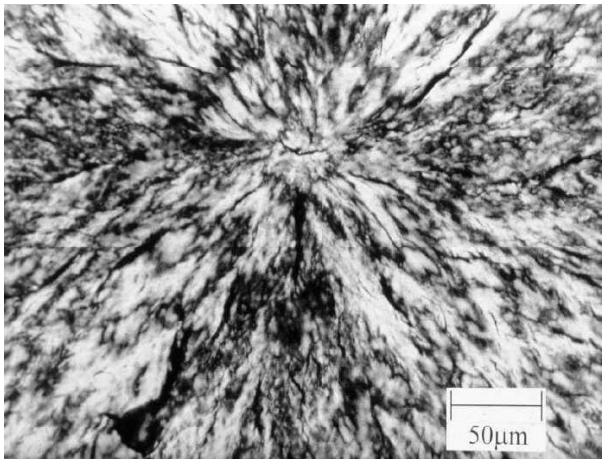
Apresenta regiões onde não há ordenamento das cadeias e regiões de ordenamento (cristais)



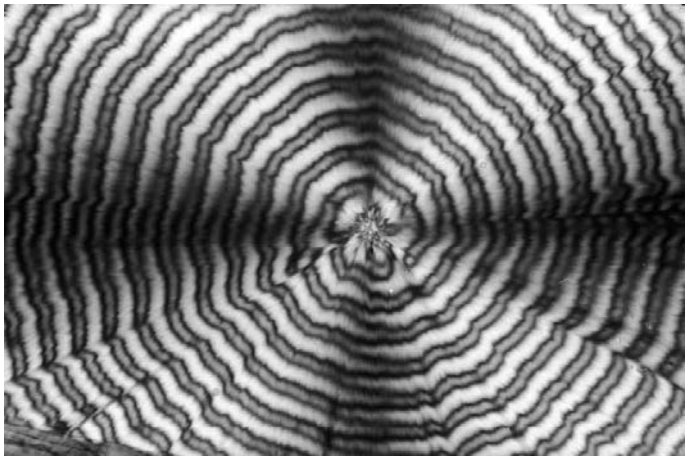
Minicursos CRQ-IV - 2011
Tecnologia de materiais poliméricos



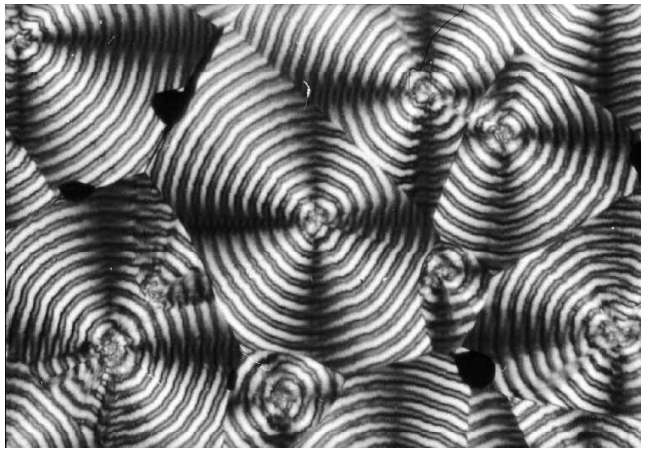




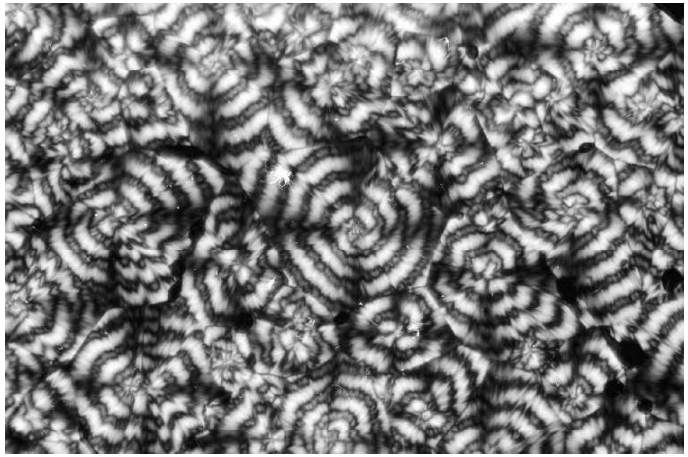
130 °C



80 °C



55 °C



40 °C

Esferulitos - PHB

http://spm.phy.bris.ac.uk/people/JamieHobbs/Spherulites/sph1.html

Fatores que afetam cristalinidade

- ✓ Linearidade
- ✓ Polaridade
- ✓ Taticidade
- ✓ Grupo lateral volumoso
- ✓ Rigidez/flexibilidade da cadeia polimérica
- ✓ Configuração das ligações C=C
- ✓ Aditivos

Taticidade

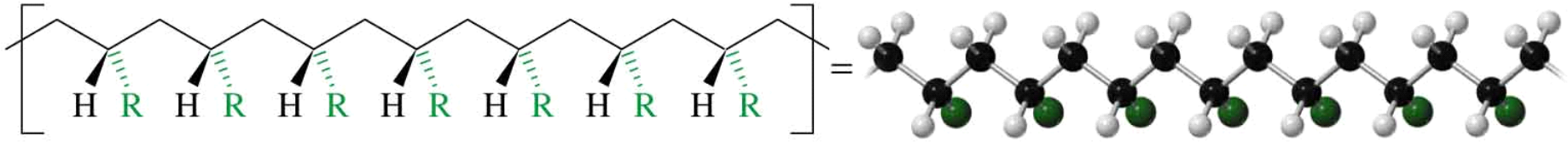
Regularidade de grupos laterais no espaço em relação ao plano formado pela cadeia principal

- ✓ Estereoespecíficos ou estereorregulares

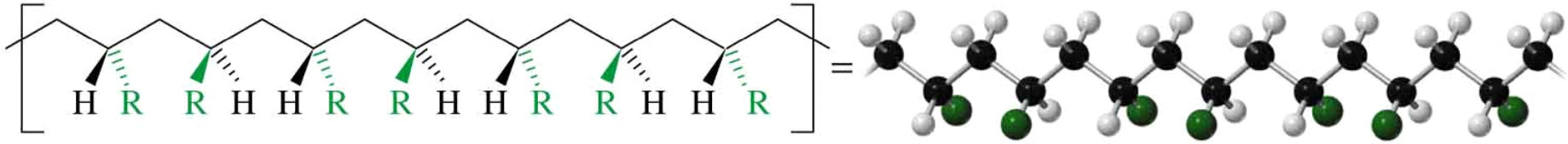
Podem ser

- ✓ Isotático - Todos em um mesmo plano
- ✓ Sindiotático - Se alternam
- ✓ Atático - Não há regularidade

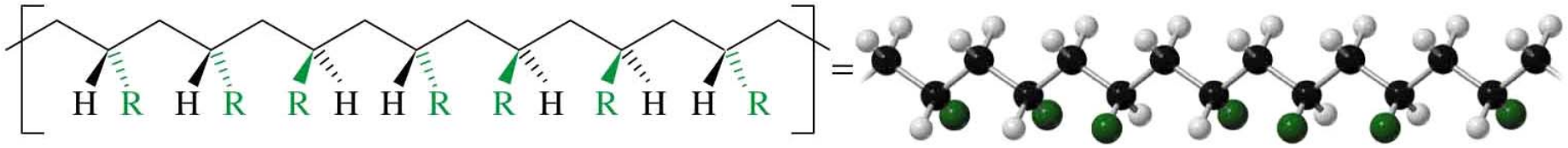
Isotático



Sindiotático

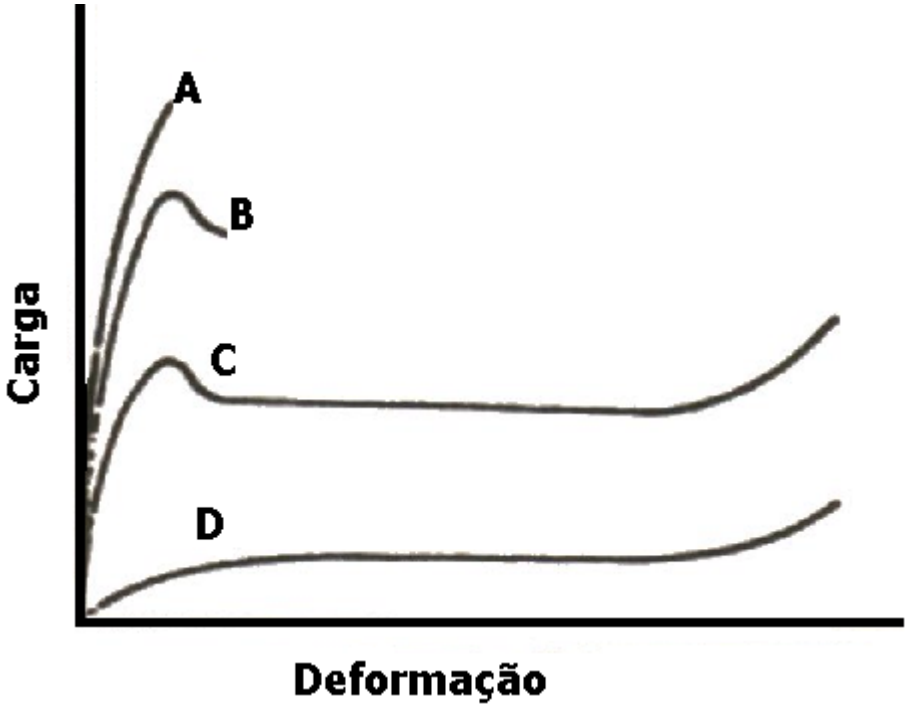


Átático



Comportamento Mecânico

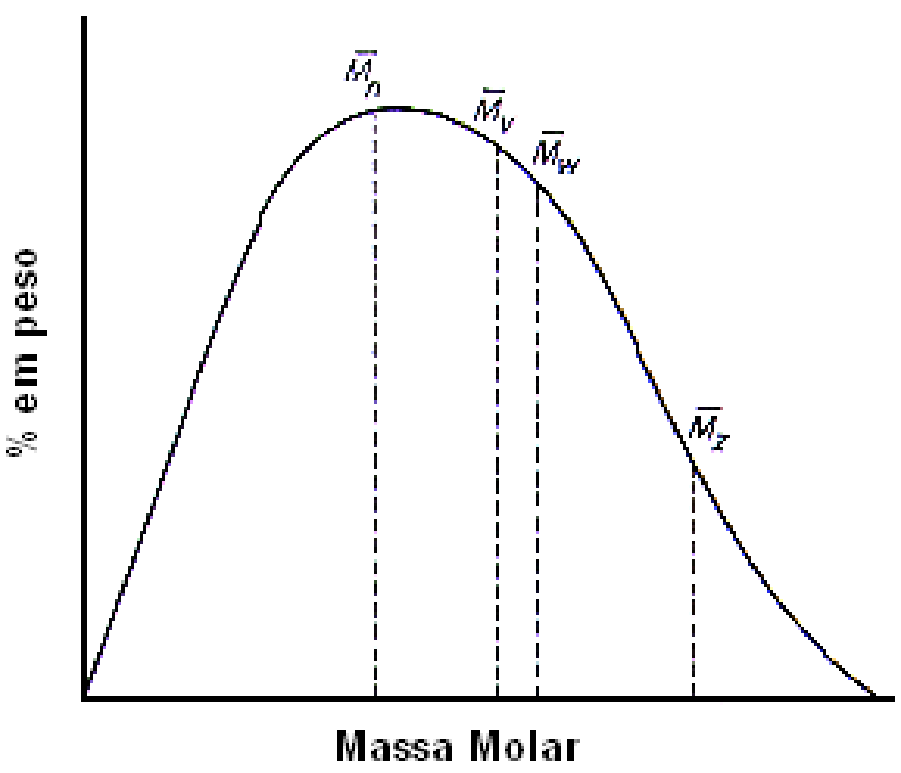
- ✓ materiais frágeis à baixas temperaturas
- ✓ passando pelos comportamentos plástico e viscoelástico
- ✓ plástico e, finalmente, viscoso em temperaturas elevadas

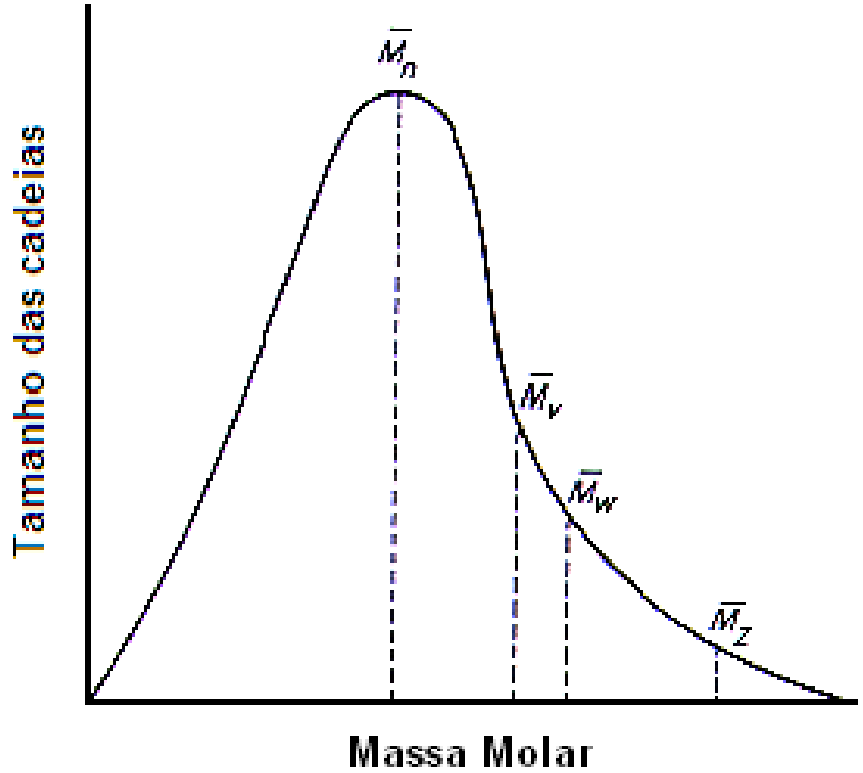


Comportamento Mecânico

- ✓ **Temperatura**
- ✓ **Tempo** (principal diferença entre o comportamento desses materiais e dos metais)
- ✓ **Estrutura** (massa molar, cadeias lineares, ramificadas, presença de ligações cruzadas,etc)
- ✓ **Condições de obtenção do polímero** (processo de moldagem, velocidade de processamento, aditivos, etc)

Massa molar - distribuição





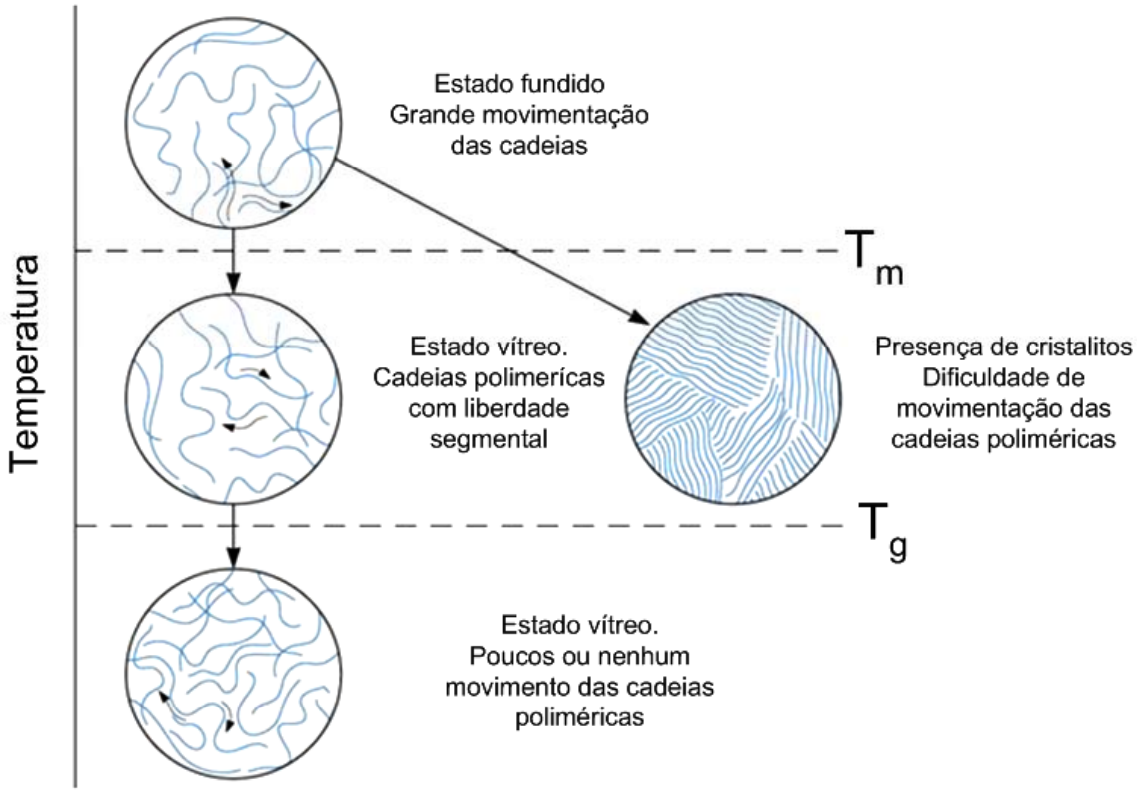
Peso molecular - exemplos

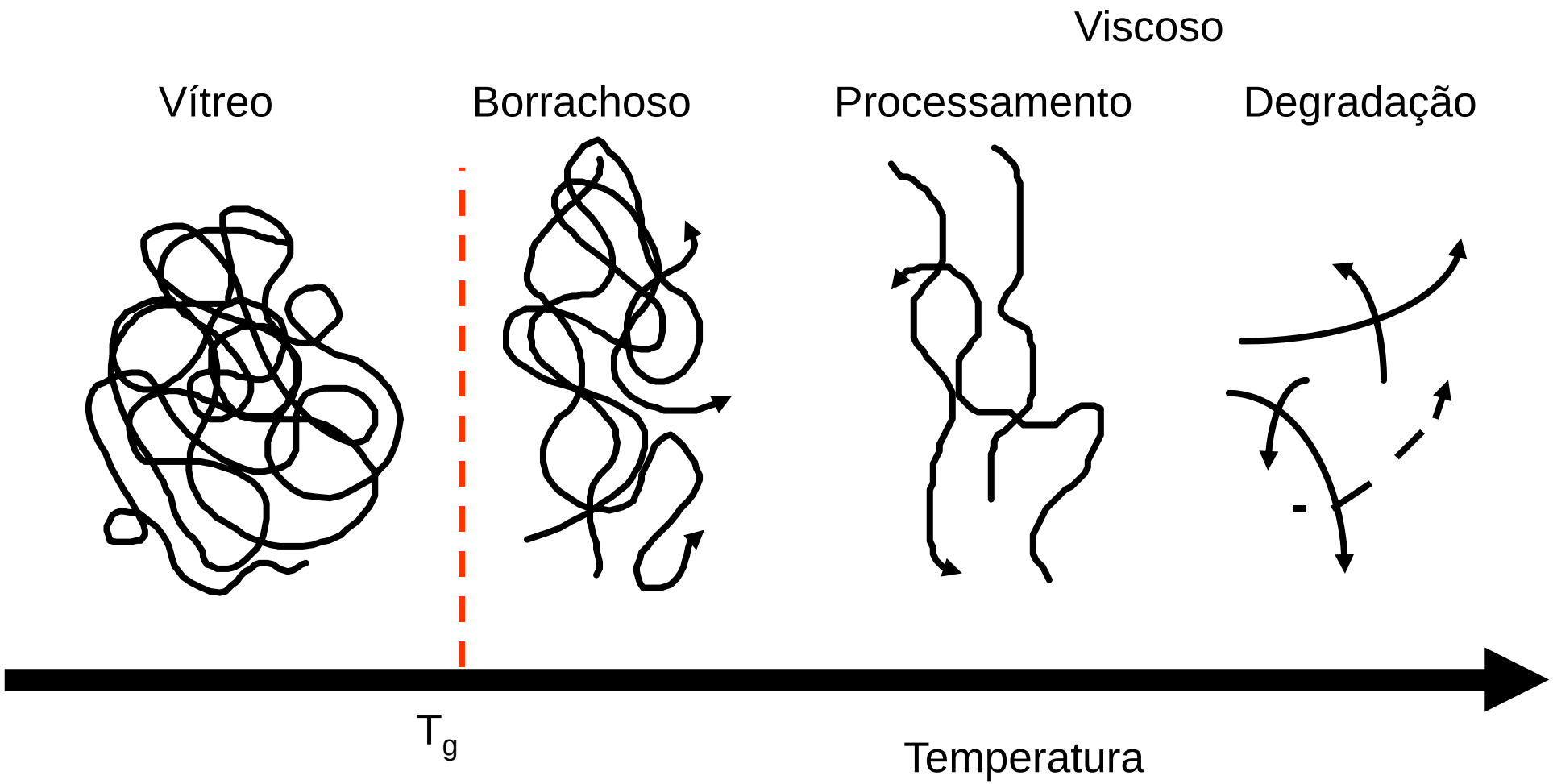
Polímeros	Faixa de PM médios (.10^3)
LDPE	20 - 40
HDPE	20 - 60
UHMWPE	3.000 - 6.000
PP	30 - 50
PS	50 - 200
Nylon 6.6	10 - 40
PC	10 - 40
PTFE	400 - 5.000
NR	200 - 400
NR	60 - 100

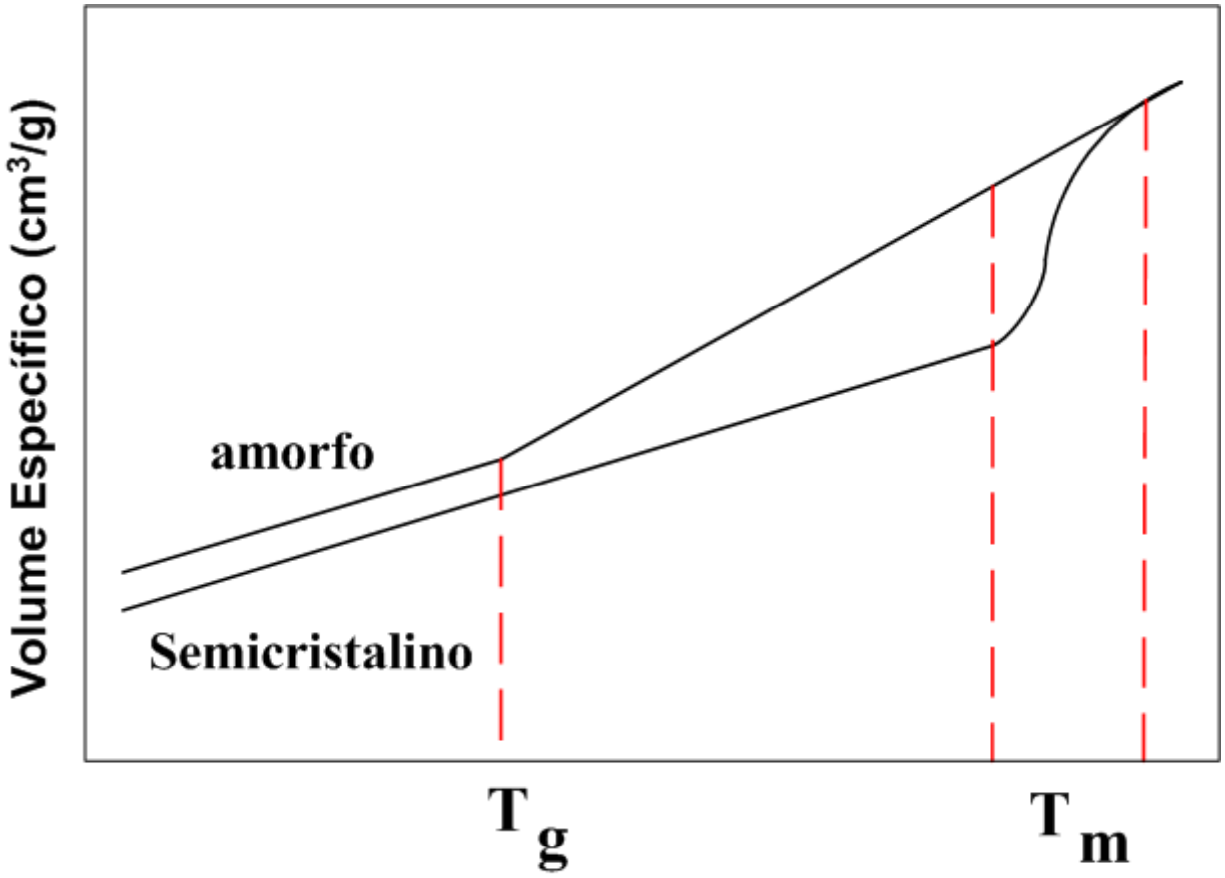
Propriedades Térmicas

Mudanças de estado em determinadas temperaturas

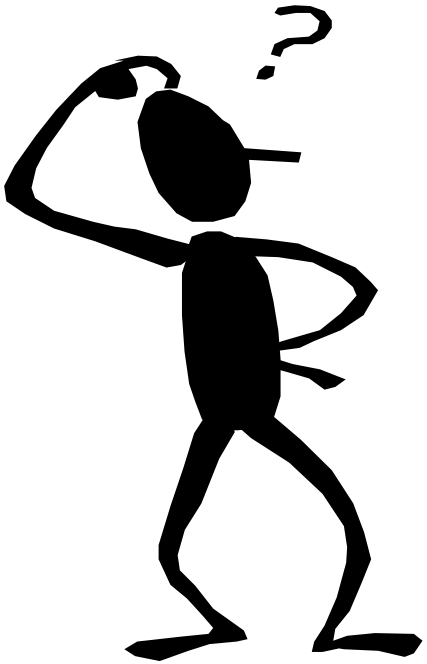
- ✓ Temp. de Transição Vítrea
- ✓ Temp. de Fusão Cristalina
- ✓ T_c : Temp. de Cristalização




Viscoso
Vítreo
Borrachoso
Processamento
Degradação
T_g
Temperatura


Volume Específico (cm³/g)
amorfo
Semicristalino
Tg
Tm

Polímero	T_g	T_m
LDPE	(-100)	110
HDPE	(-70)	135
PS	90 - 100	-
PP	(-30)	
PET	69	256
POM - H	-	175 - 180
PA 6	40	220 - 230
PEI	220	-
PES	220	-
PTFE	(-20)	327



Por que alguns polímeros são transparentes e, outros, opacos ?

Qual a diferença entre um plástico, uma borracha e uma resina termofixa ?

Posso usar um mesmo polímero para aplicações diferentes ?

Como alterar e/ou melhorar uma propriedade específica intrínseca à sua estrutura?

Modificação de polímeros já existentes.

- ✓ Copolímeros
- ✓ Misturas poliméricas - blendas
- ✓ Compósitos
- ✓ Sistemas de aditivação

Função técnica importante desde a etapa de polimerização até a alteração das propriedades finais

Aditivos...

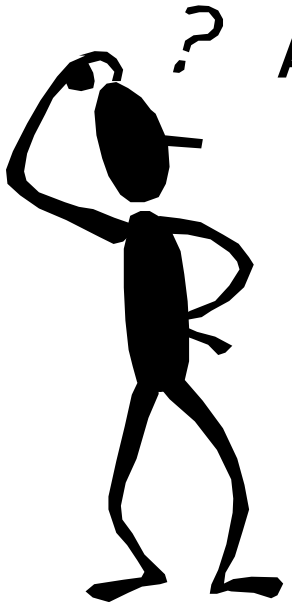
- ✓ Antioxidantes
- ✓ Plastificantes
- ✓ Colorantes (pigmentos)
- ✓ Lubrificantes
- ✓ Estabilizantes a luz UV
- ✓ Retardantes de chama....

Duas razões básicas para a necessidade de aditivação:

1. Alterar a propriedade do material e;
2. Conferir estabilidade durante o serviço ou processamento

Como definir *Formulação*?

Trata-se do conjunto de componentes de um composto plástico. Sua associação confere a este material propriedades bem definidas quanto a sua aplicação e custo.



A formulação envolve conhecimentos sobre:

- ✓ **Resina base,**
- ✓ **Aditivos,**
- ✓ **Cargas e/ou agentes de reforço.**

Como escolher o conjunto correto de aditivos?

Entender quais seus efeitos sobre o material para determinar:

- ✓ *Quantidade correta – estabilizantes, cargas, plastificantes*
- ✓ *Escolha correta – compatibilidade química e física*
- ✓ *Ter conhecimento do processamento ou mistura*
- ✓ *Entender o "ambiente" – efeitos secundários*

Aditivos

Líquidos, sólidos ou borrachosos,

orgânicos ou inorgânicos

Presentes, normalmente, em pequena concentração com as mais diversas finalidades.

Devem ser:

- ✓ eficientes em sua função
- ✓ estáveis nas condições de processamento e de serviço
- ✓ de fácil dispersão
- ✓ ... não migrar
- ✓ ser atóxico e não provocar gosto ou odor
- ✓ não afetar as propriedades do polímero
- ✓ de baixo custo

- **Estabilizantes**
- **Lubrificantes**
- **Cargas**
- **Plastificantes**
- **Nucleantes**
- **Modificadores de Impacto, espumantes**
- **Antioxidantes**
- **Absorvedores de UV, retardantes de chama**
- **Pigmentos**

Duas categorias gerais...

- ✓ aditivos protetores: estabilizantes, lubrificantes e antiestáticos
- ✓ aditivos modificadores: os demais

Classificação mais abrangente:

- ✓ Auxiliares de polimerização e de processamento
- ✓ Estabilizantes
- ✓ Aditivos modificadores de propriedades

Auxiliares de polimerização ...

- ***Catalisadores*** – alteram a velocidade das reações de polimerização e de reticulação, não participam da reação.

- ***Iniciadores*** – atuam como "pontos" de iniciação da polimerização ou reticulação

- ***Agentes de reticulação*** – conferem estrutura reticulada a termofixos e elastômeros

Auxiliares de processamento...

- ✓ ***Lubrificantes*** – facilitam o processamento. Podem ser internos ou externos dependendo da miscibilidade com o polímero

- ✓ ***Auxiliares de fluxo polimérico*** – polímeros de fluxo mais fácil misturados com o polímero-base

- ✓ ***Solventes*** – diminuem a viscosidade de resinas termofixas e emulsões.

Estabilizantes

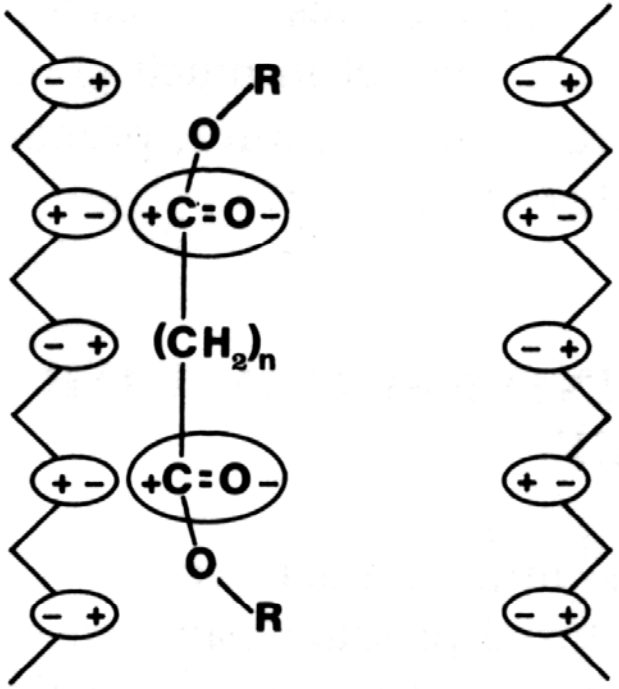
Atuam aumentando a vida útil de uma resina ou de um produto acabado. Também podem ser usados para aumentar a estabilidade da resina no processamento (estabilizante de processo).

- ✓ ***Antioxidantes*** – inibe ou diminui a velocidade de processo de degradação oxidativa durante o uso ou processamento
- ✓ ***Estabilizantes térmicos*** – inibe ou protege a degradação de polímeros halogenados
- ✓ ***Estabilizantes UV*** – inibe ou retarda degradação por UV.
- ✓ ***Preservativos*** – inibe ou retarda degradação por microorganismo.

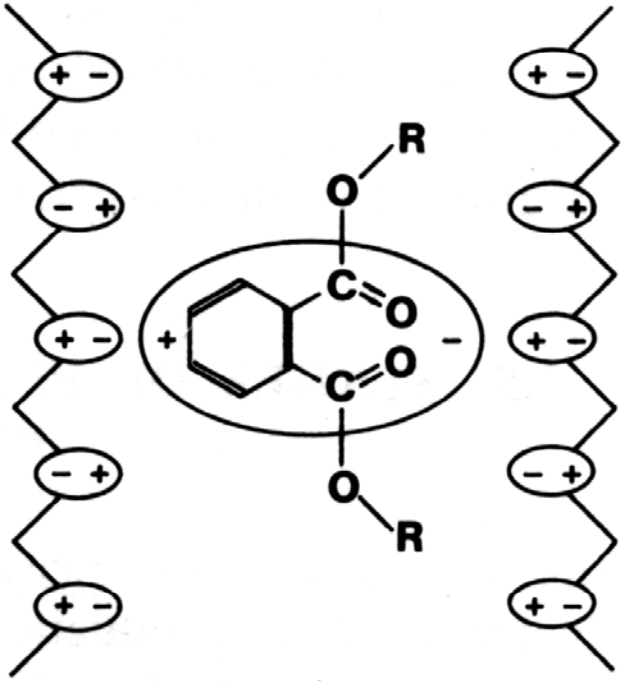
Modificadores de propriedades

- ✓ ***Antiestático*** – aceleram a dissipação de cargas elétricas na superfície
- ✓ ***Retardantes de chama*** – reduzem a combustibilidade
- ✓ ***Pigmentos*** – conferem cor e brilho
- ✓ ***Plastificantes*** – aumentam a flexibilidade
- ✓ ***Cargas*** – reforçantes ou de preenchimento, alteram um grande número de propriedades
- ✓ ***Agentes de reticulação*** – usados para reticular polímeros termoplásticos
- ✓ ***Agente de expansão*** – liberação de voláteis
- ✓ ***Nucleantes*** – aceleram velocidade de cristalização

Teoria da Plastificação



Screen type



Hinge type

Plastificantes: classes químicas

- **Ftalatos:** classe mais importante e amplamente utilizada

  DOP (Dioctil Ftalato); **DIBP** (Diisobutil Ftalato); **DIDP** (Diisodecil Ftalato); **BBP** (Butilbenzil Ftalato)

- **Fosfatos:** conferem retardância à chama

  TCP (Tricresil Fosfato)

- **Epoxidados:** plastificantes secundários e estabilizantes térmicos auxiliares

  OSE (Óleo de Soja Epoxidado)

- **Poliméricos:** alto peso molecular e difícil extração

  Poliésteres, EVA, NBR, TPU

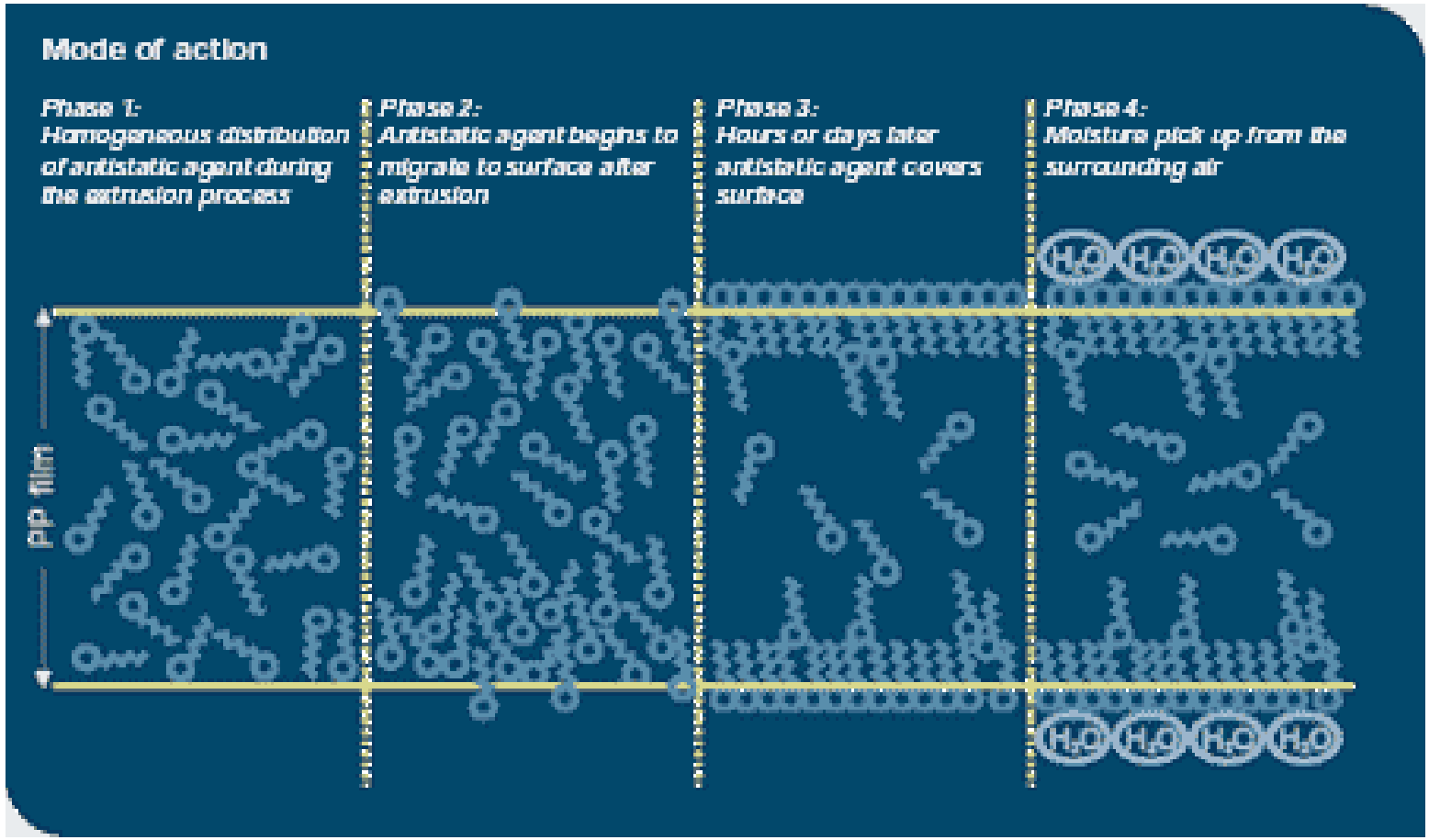
- **Ésteres de ácidos alifáticos:** resistência a baixas temperaturas

  DOZ (Dioctil Azelato); **DOA** (Dioctil Adipato)

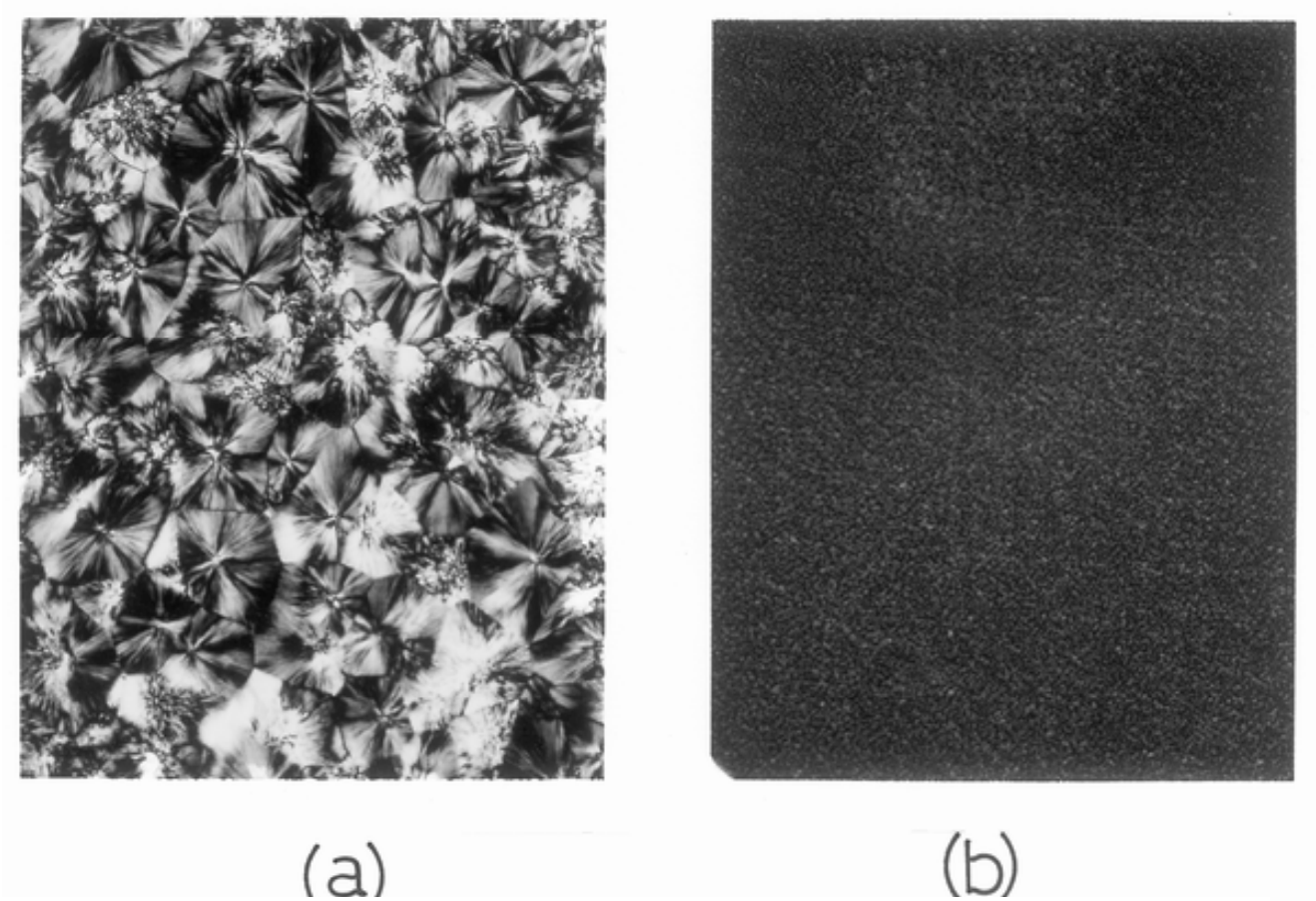
Propriedade desejada	Plastificante recomendado
Baixa temperatura de gelificação	butil benzil ftalato, butil octil ftalato
Baixa viscosidade	n-octil e n-decil ftalatos (plastificantes secundários e surfactantes podem melhorar esta propriedade).
Alta viscosidade	butil benzilftalato, tricresil ftalato, poliesteres (cargas e agentes tixotrópicos melhoram esta propriedade).
Retardamento de chama	fosfatos, parafinas cloradas
Estabilidade à luz e ao calor	epoxídicos
Baixa volatilidade	ftalatos de cadeia longa, trimelitatos, poliméricos
Baixa tendência à migração	trimelitatos, poliméricos
Baixa T_g	adipatos, sebacatos, ftalatos lineares

Aditivação de polímeros, Rabello, M. 2000.

Ação dos antiestáticos internos...



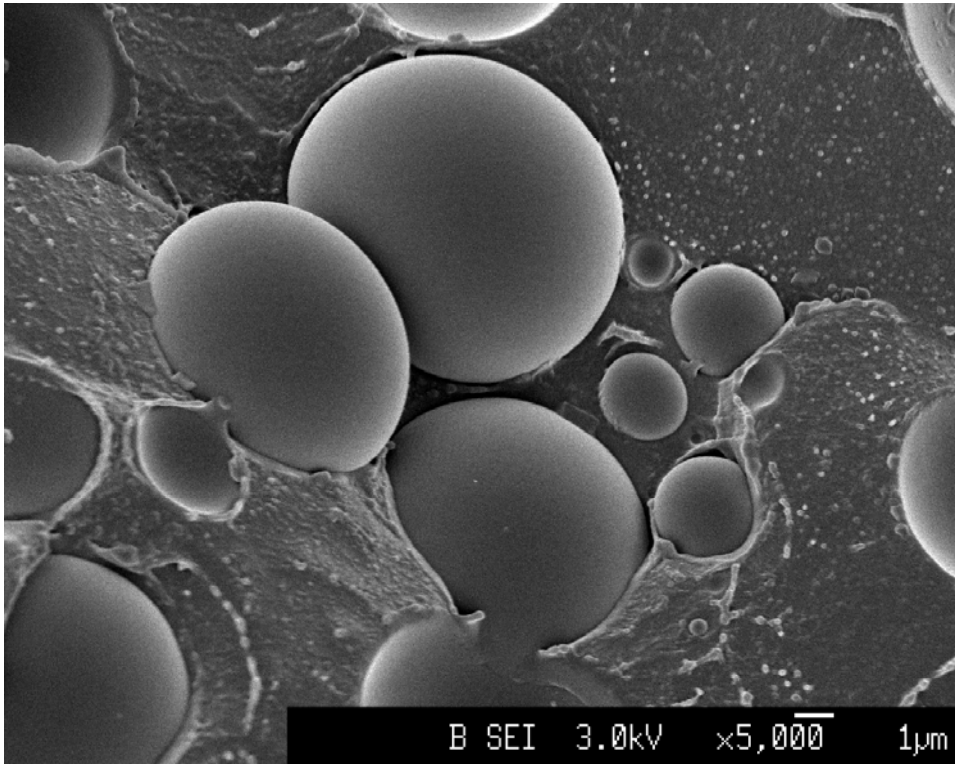
Agentes nucleantes...



Esferulitos em PP: a) PP puro e b) PP com agente nucleante.

Modificadores de impacto...

✓ borrachas ou fases borrachosas introduzidas na massa polimérica atuam como *absorvedores de impacto*, aumentando a resistência ao impacto do material.



* Cargas

Presentes em maior quantidade na formulação do que demais componentes.

Utilizadas:

- ✓ reduzir custos e/ou para conferir propriedades específicas ao material
- ✓ conferir cor ou reduzir a transparência do produto.
- ✓ alteram propriedades de barreira e as propriedades mecânicas do produto.

Cargas podem ser classificadas como:

Funcionais: melhoram propriedades, geralmente mecânicas e térmicas

- ✓ Aumento de resistência ao impacto, por exemplo

Enchimento: visam redução de custo, geralmente reduzindo propriedades

- Cargas funcionais podem atuar como enchimento dependendo da dosagem
  - Altas dosagens passam a prejudicar propriedades

* Agentes de reforço

Objetivo: melhorar determinada propriedade mecânica. De um modo geral, melhoram a resistência à flexão, aumentam o módulo e reduzem o estiramento na ruptura.

60 % de fibras vegetais em resina de poliuretano Baypreg®

Pigmentos

Podem ser de dois tipos principais:

- ✓ Inorgânicos: excelentes propriedades de resistência à luz e ao calor.
  TiO_2, negro de fumo, azul ultramar, cromatos de chumbo, titanatos etc

- ✓ Orgânicos: excelente poder de tingimento.
  Azuis e verdes de ftalocianina, antraquinonas, etc.

Os pigmentos devem apresentar boas características de:

- ✓Estabilidade à luz e ao calor ("solidez")
- ✓Dispersão
- ✓Cobertura
- ✓Resistência à migração e ao "sangramento"
- ✓Compatibilidade com outros aditivos presentes na formulação

Absorvedores de UV

- ✓ Visam a proteção dos efeitos negativos da incidência prolongada de radiação UV, a qual pode provocar degradação e perda de propriedades do produto final

  Benzofenonas e benzotriazóis

Antioxidantes

- ✓ Protegem o produto da degradação em aplicações onde a exposição à temperatura é de longa duração

  Atuam quimicamente no produto através da estabilização dos radicais livres formados.

  Bisfenol A

  Fosfitos

  Outros antioxidantes fenólicos

Agentes mais Comuns

TIPO	ABS	POM	PA	PE	PS	PVC
Estabilizantes	x		x	x	x	x
Antiestáticos	x		x	x	x	x
Ag. Expansão	x		x	x	x	x
Pigmentos	x	x	x	x	x	x
Cargas	x	x	x	x	x	x
Reticulantes				x	x	
Lubrificantes	x		x	x	x	x
Plastificantes						x

Exemplo - Variação de Formulações

Tubos de PVC rígido – esgoto	
Resina	100
Estabilizante Ca/Zn	2,2
$CaCO_3$	15,0
TiO_2	0,6

Mangueira de jardim - PVC	
Resina	100
Estabilizante Ba/Zn	2,0
DIBP / DOP	40,0
Óleo de soja epoxidado	3,0
Estearina	0,2

Estrutura molecular

Taticidade
Massa molar
Polidispersividade
Composição
Arquitetura intra-cadeias

Processamento

Composto
Método de orientação
História térmica
Nucleantes/aditivos
Degradação/reticulação

Morfologia

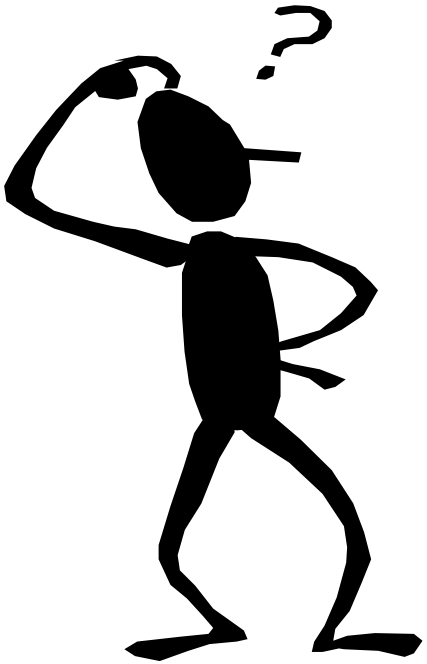
Cristalinidade
Orientação

Comportamento de fusão
Cinética de cristalização

Escala macroscópica	Macroestrutura
Escala esferulítica	Estrutura esferulítica
Escala lamelar	Morfologia lamelar/ tamanho do cristalito
Escala cristalográfica	Estrutura cristalina/orientação amorfa e cristalina

Propriedades finais

Mecânicas
Óticas
Resistência química/ barreira



Por que existem tantos polímeros diferentes no mercado ?

Como escolher o polímero mais adequado a uma determinada aplicação ?

Por que os materiais poliméricos vem ganhando a cada dia mais espaço no mercado, substituindo os materiais tradicionais nos diversos segmentos industriais ?

Até a próxima...!!

Obrigada

Profa Dra Vanessa Petrilli Bavaresco
vpbavaresco@gmail.com