



Universidade de São Paulo – USP
Escola de Engenharia de Lorena - EEL

Comportamento Térmico dos Polímeros

Parte 1

Prof. Amilton Martins dos Santos
Rafael Caetano J. P. Silva

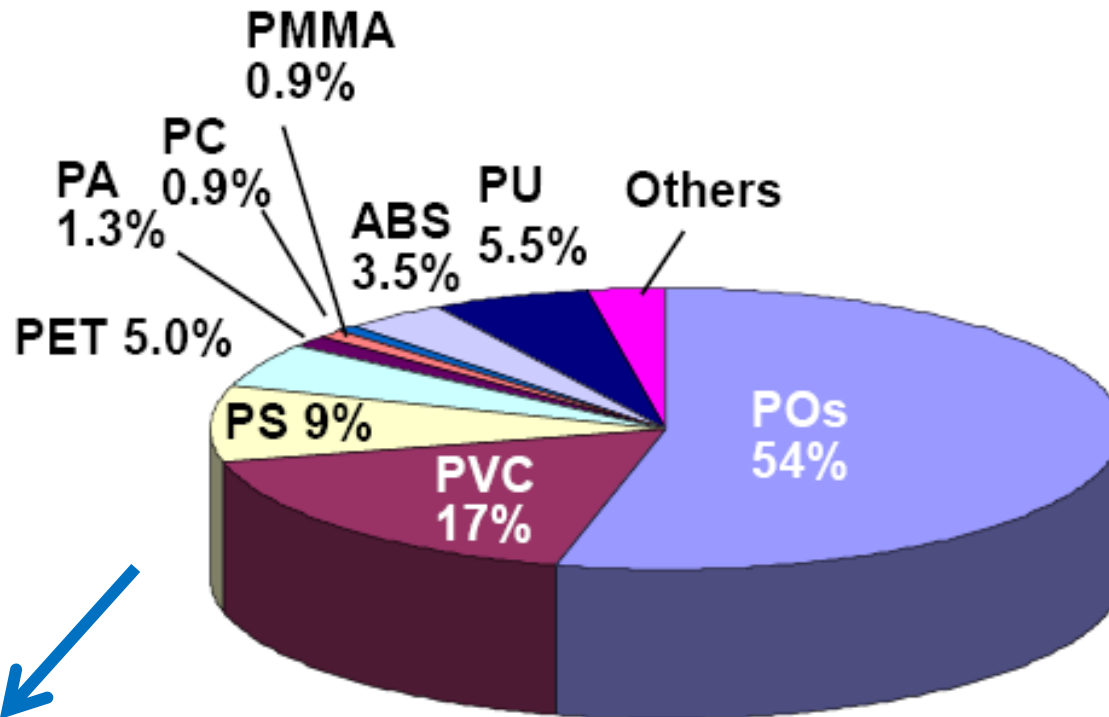


Índice

- Introdução de polímeros
- Conceituação de T_g , T_m e T_c
- Impacto da estrutura química nestas propriedades;
- Técnicas de análise térmica



CONSUMO MUNDIAL ESTIMADO DE POLÍMEROS



Os maiores volumes são de termoplásticos:

- ✓ Polietileno = 70 Mt
- ✓ Polipropileno = 40 Mt
- ✓ PVC, PS e PET = 20-30 Mt

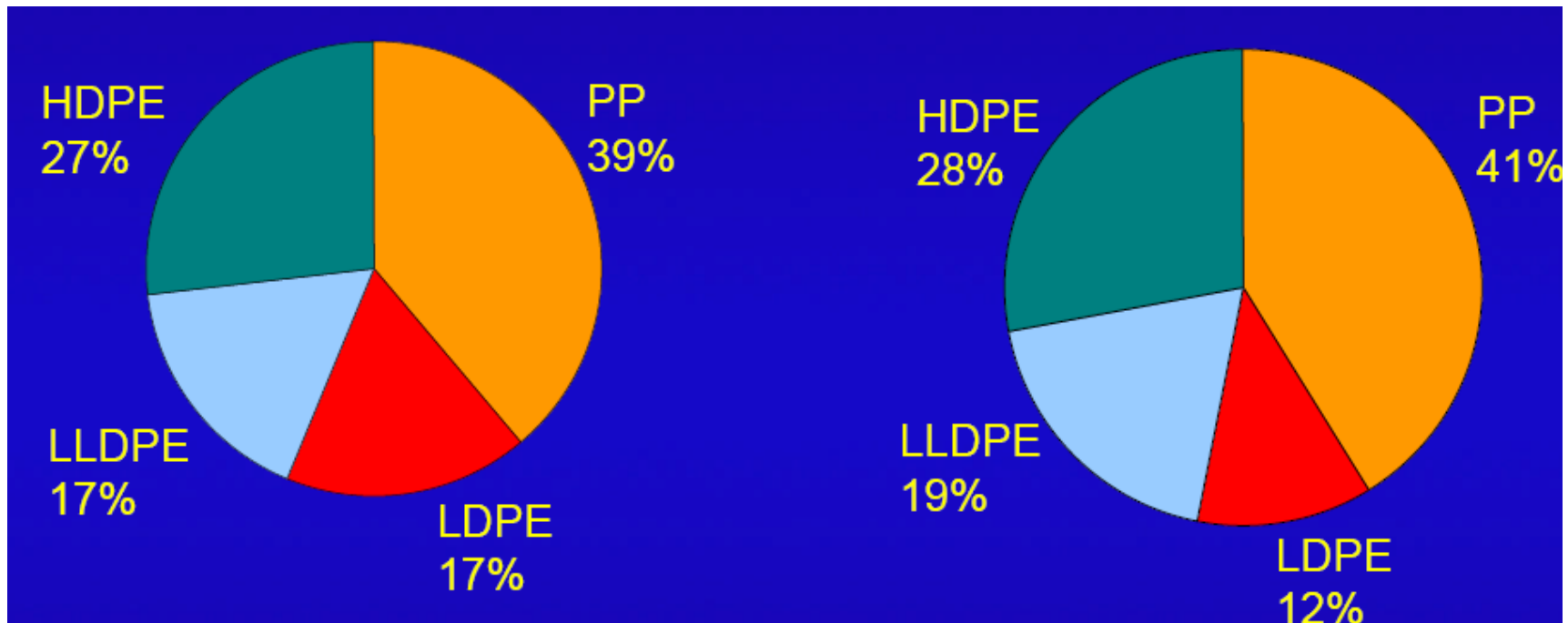


CONSUMO MUNDIAL DE POs - PROJEÇÃO

2006 = 111 MT

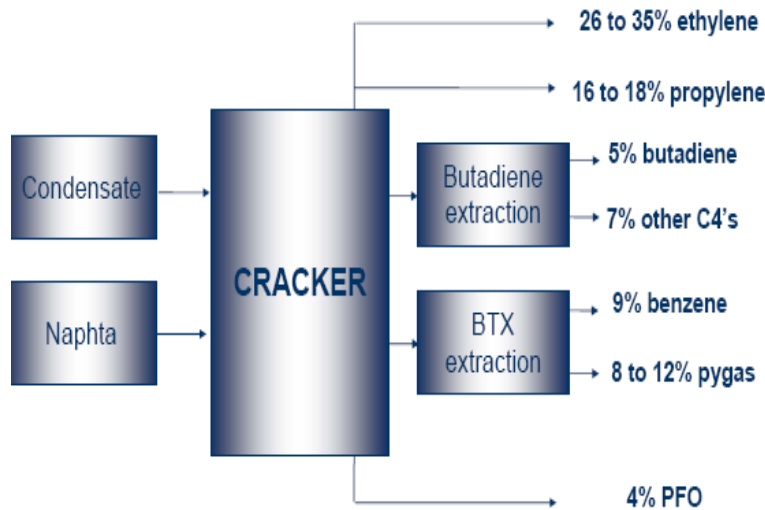


2020 = 200 MT





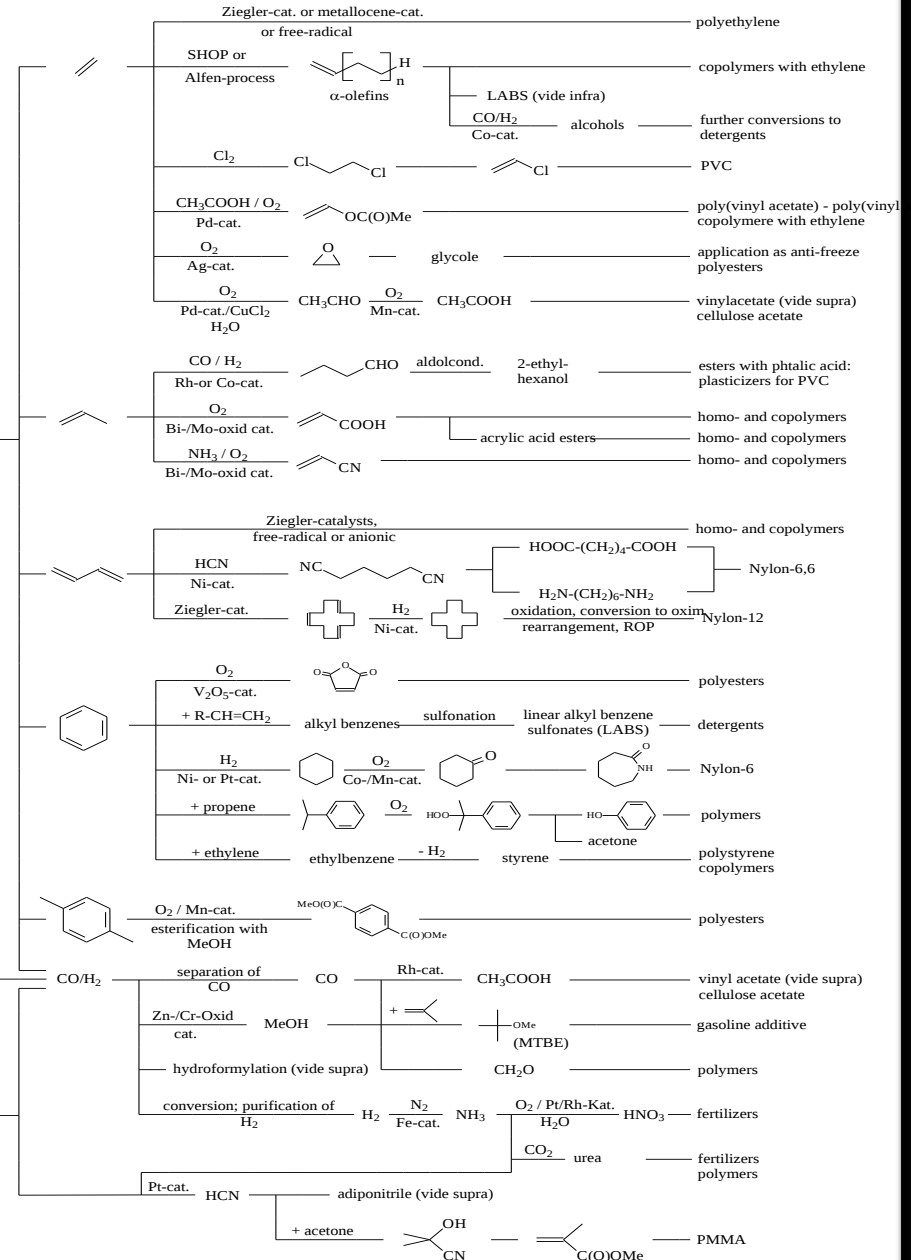
Síntese de polímeros a partir da petroquímica



oil

coal

natural gas
(primarily CH₄)



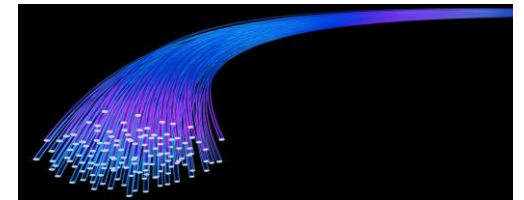
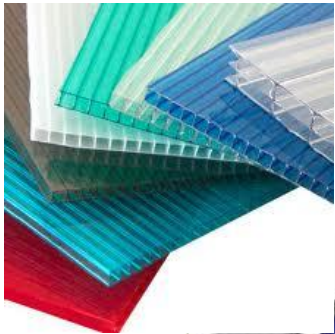
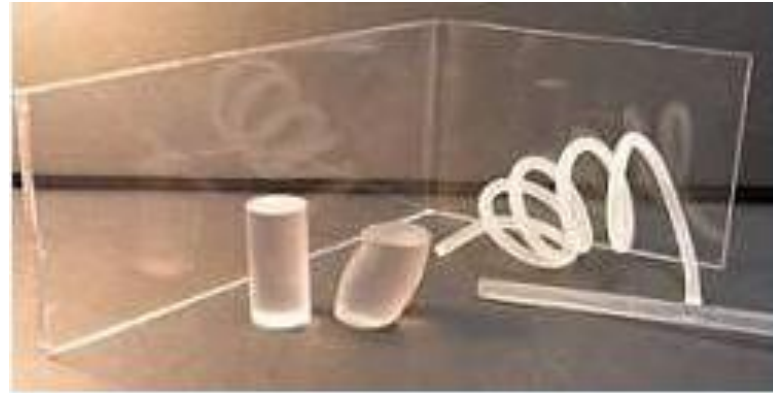


Importante para polímeros!!

- ❑ **propriedades físicas** (mecânica, ótica, adesão, permeabilidade...);
- ❑ **facil processamento** (versatilidade dos materiais);
- ❑ **ponto de vista econômico** (monômeros de ampla disponibilidade, atóxicos, processo seguro e simples...)
- ❑ **rota química de síntese** (eficiência, fácil ampliação de escala...)
- ❑ **ponto de vista ambiental** (ausência de VOC, tempo de vida, degradabilidade, reciclabilidade...)



Aplicações





Aplicações



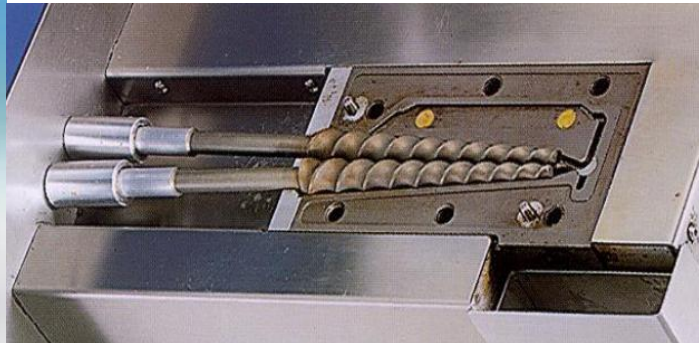


Aplicações





Processamento de termoplásticos



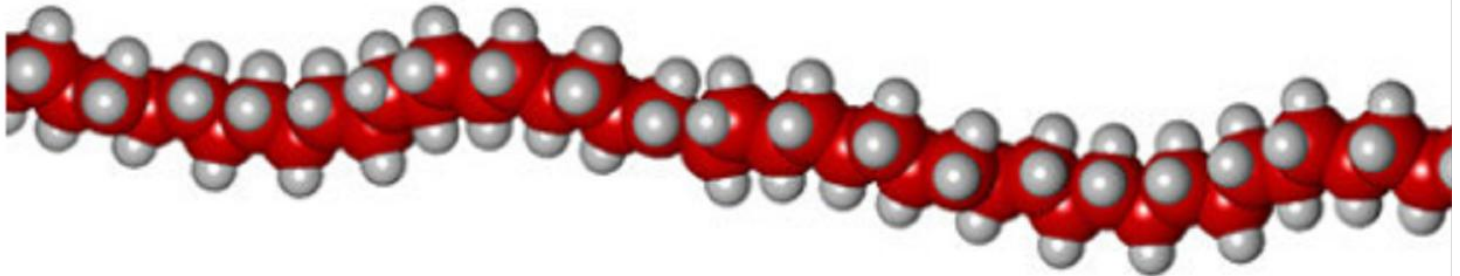


Processamento de termoplásticos

Processo	Características			Produto
	Calor	Pressão	Dispersante	
Extrusão	+	+	-	Semi-acabado
Injeção	+	+	-	Acabado
Compressão	+	+	-	Acabado
Sopro	+	+	-	Acabado
Termoformação	+	+	-	Acabado
Calandragem	+	+	-	Semi-acabado
Vazamento	+	-	-	Acabado ou semi-acabado
Fiação seca	-	-	+	Semi-acabado
Fiação úmida	-	-	+	Semi-acabado
Imersão	-	-	+	Acabado

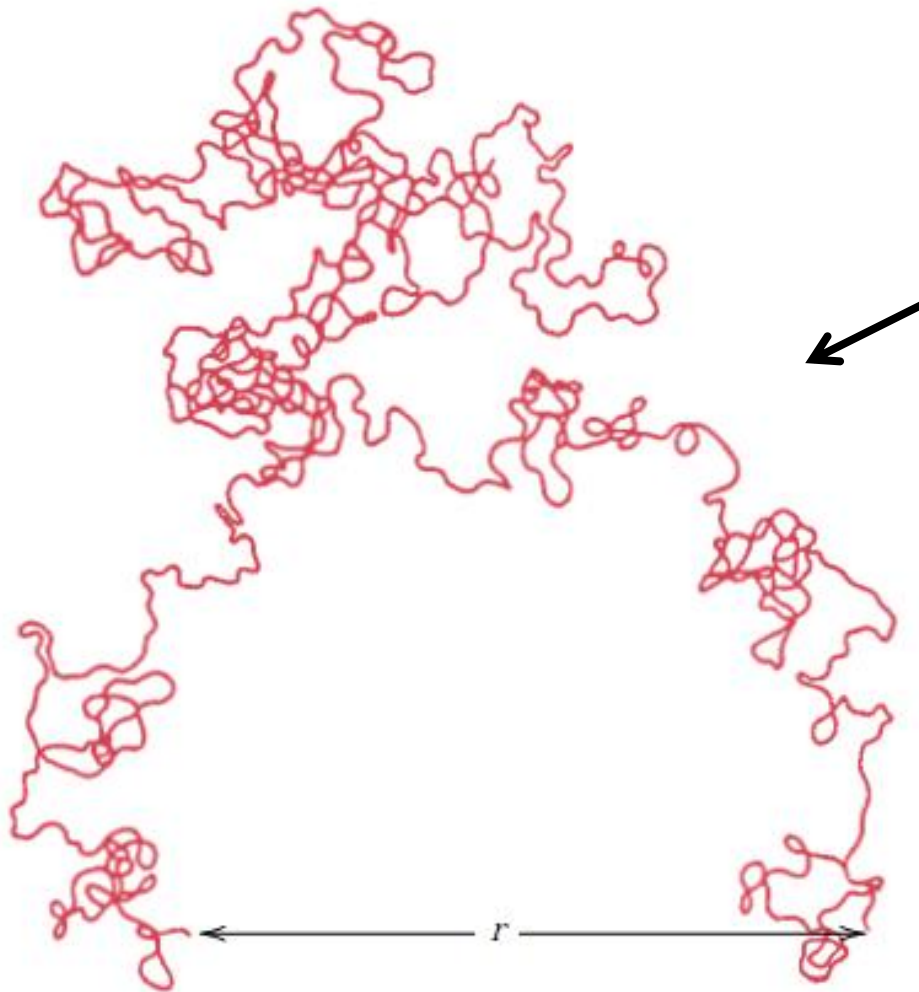


As propriedades em geral são iguais?





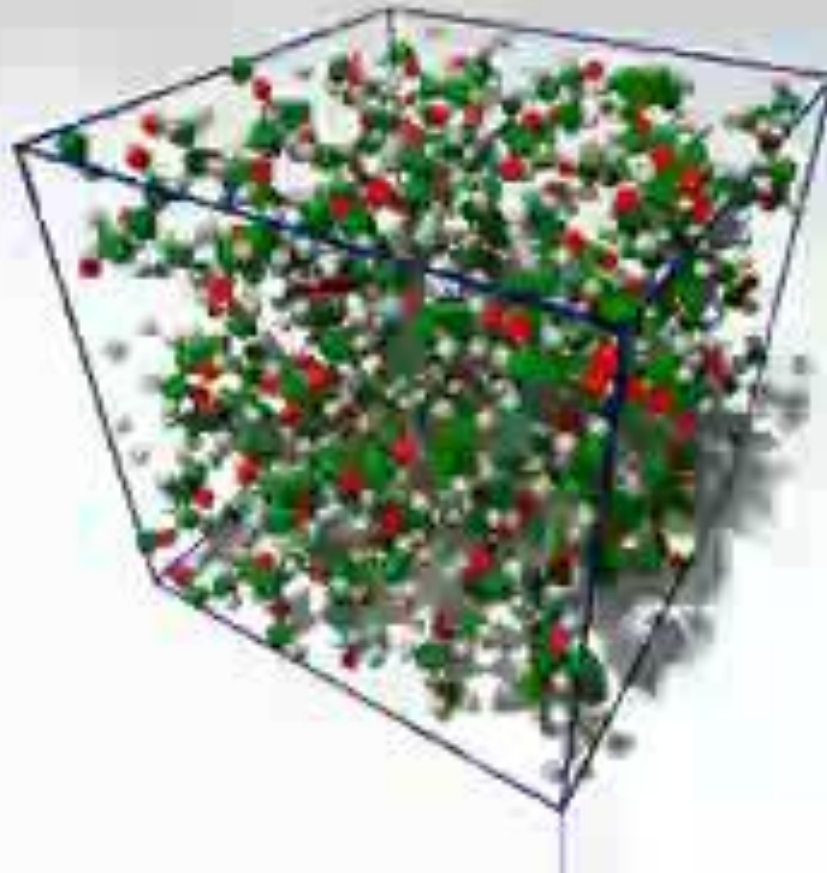
Uma única molécula...



**inúmeras angulações e
enovelamentos gerado
pelas torções das
ligações**



Dinâmica molecular de polímeros

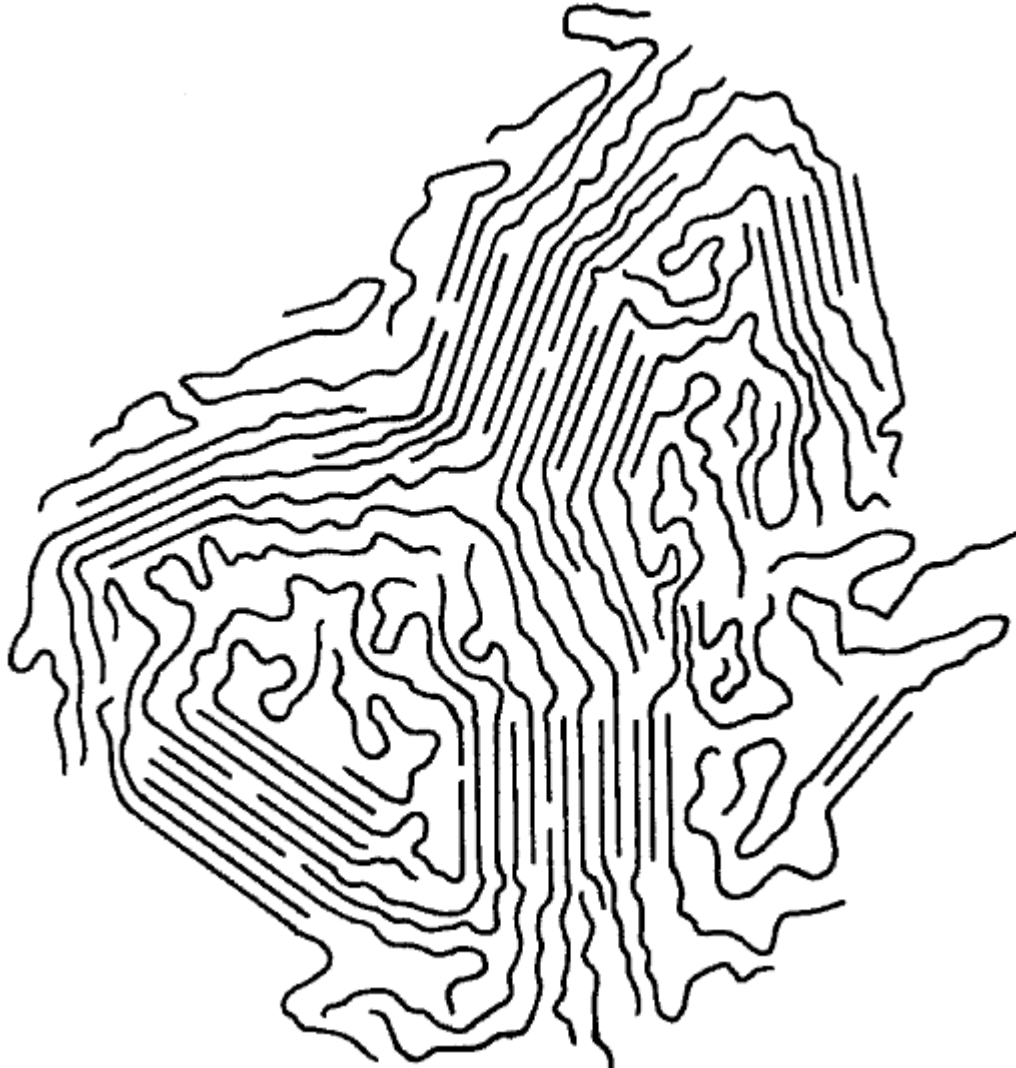


Simulação de
dinâmica
molecular para
poli(óxido de
etileno) a 127°C

[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



Efeito da Microestrutura



Fase cristalina



Fase amorfa



Vídeo da termomoldagem de filme termoplástico



Variação de
volume
específico graças
ao grau de
ordenação do
material por ação
do calor

[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



Tipos de estruturas poliméricas

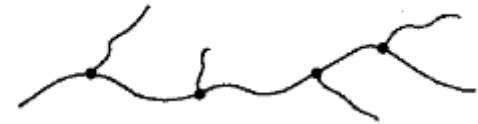
Linear



Ramificada (a)



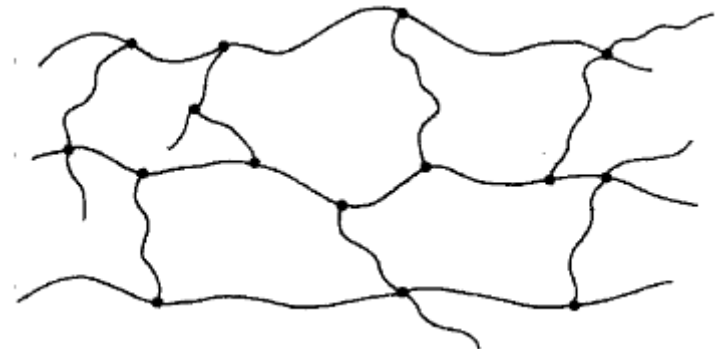
Ramificada (b)



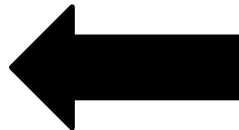
Ramificada (c)



Reticulada

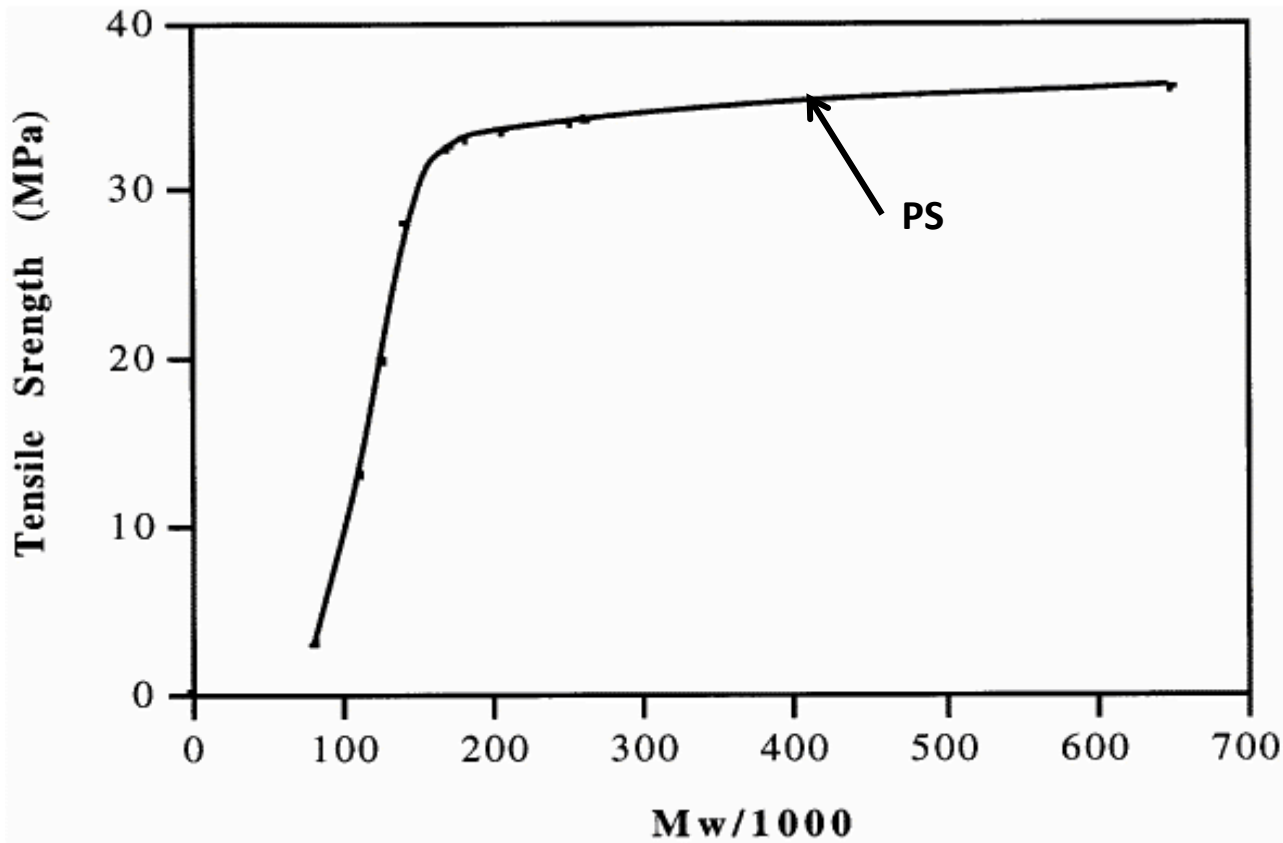


Não Funde!





Efeito da Massa Molecular



Comprometimento com **propriedades físicas** (mecânicas etc) e **processamento**

PE: $70000 < M_w < 250\,000$ g/mol



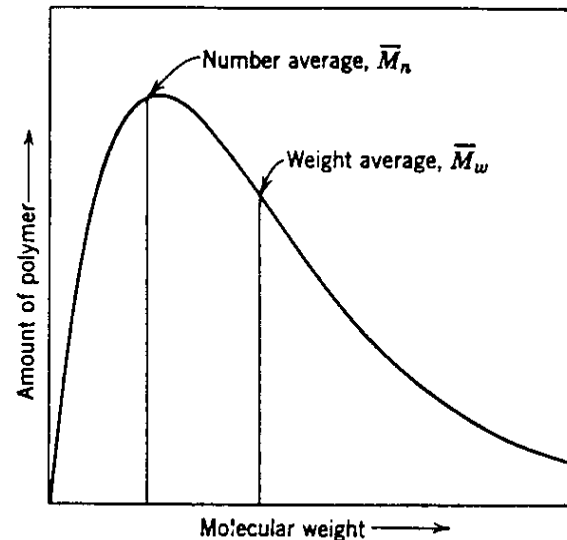
Distribuição de MW

Massa molecular média em número (M_n)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

Massa molecular média em peso (M_w)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

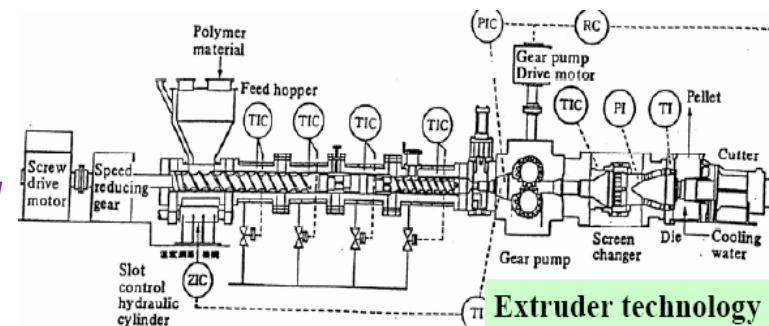


Distribution of molecular weights in a typical polymer.

MWD $\longrightarrow$ **PDI = M_w / M_n**

Mw, PDI = crucial parameters for polymer processing

para termoplásticos (PE, PP...) necessidade de larga faixa de MWD para bom desempenho na extrusão



Extruder technology



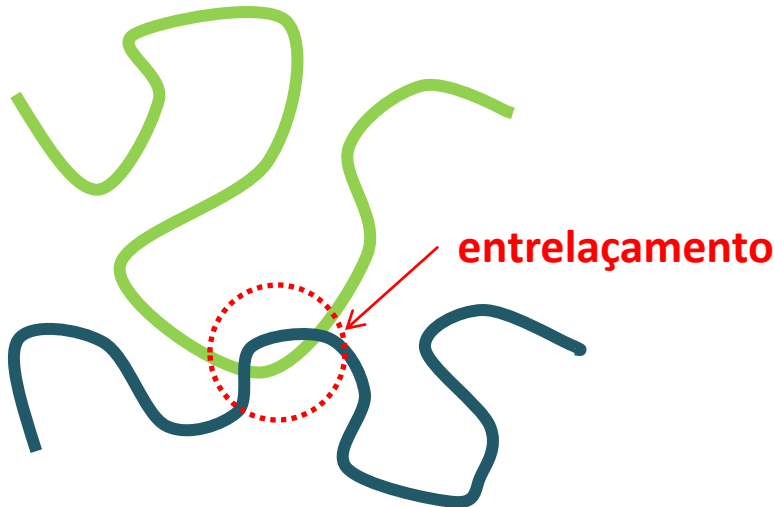
Efeito do entrelaçamento

M_e = MW crítica de entrelaçamento

$M < M_e$: $\eta = K_1 M$

Líquido newtoniano

(não-polímero)



$M > M_e$: $\eta = K_2 M^{3,4}$

Comportamento non-newtoniano

M_e : PE (4000 g/mol) / PP (7000 g/mol) / PS (38000 g/mol)...

Polietileno



$M = 10^6$ g/mol : 1 macromolécula entrelaçada com 100 outras

$M = 10^4$ g/mol : 1 macromolécula entrelaçada com 10 outras



Resistência ao escorregamento de planos

Entrelaçamentos afetam reologia e desempenho mecânico de materiais poliméricos e pode ser evidenciado pela resistência ao escorregamento de planos



[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



Estiramento e recuperação de dimensão - UHMW PE

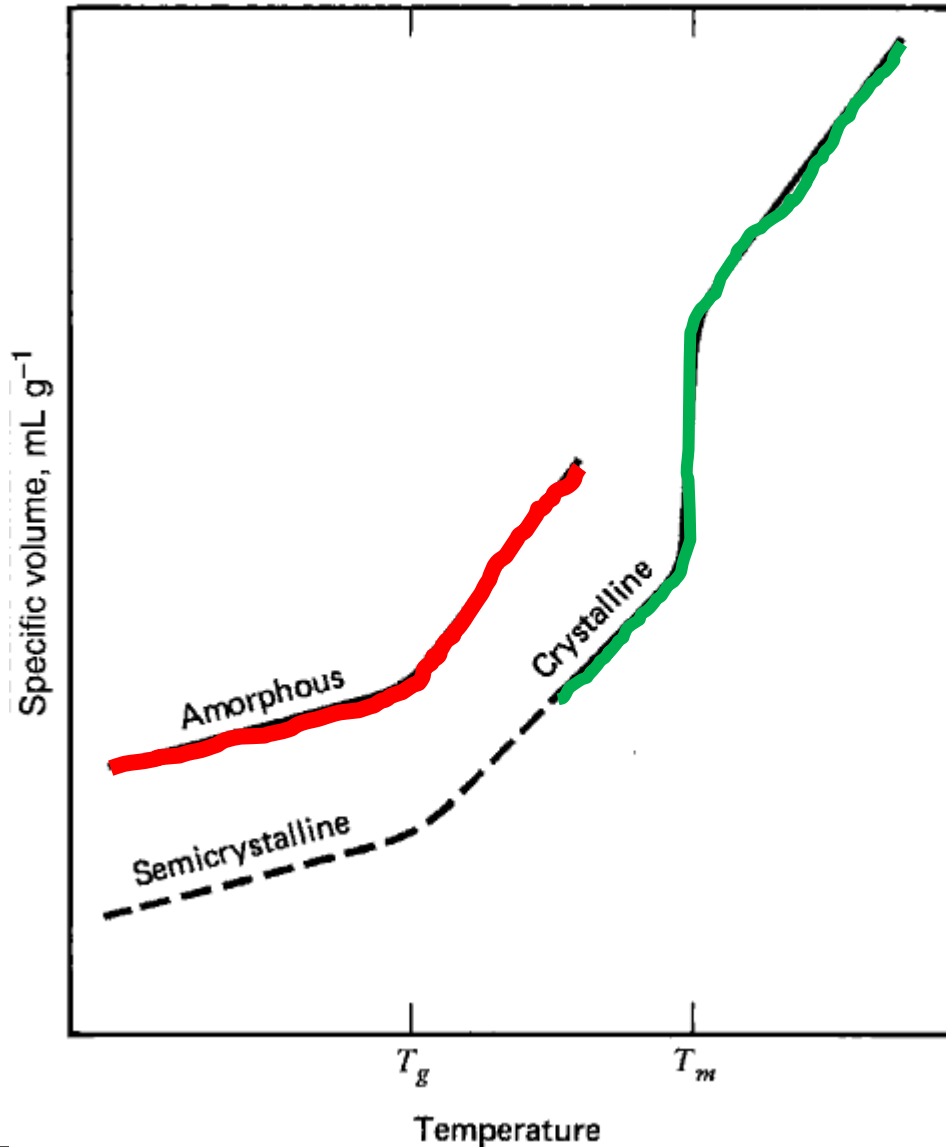
Em casos extremos de
entrelaçamentos como
o do polietileno de ultra
massa molecular, o
material consegue
recuperar boa parte das
dimensões mesmo
após grande
deformação à quente



[Clique aqui para ir para o vídeo](#)

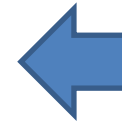


Variação de propriedades vs. T



Graças a essa complexidade toda evidenciada...

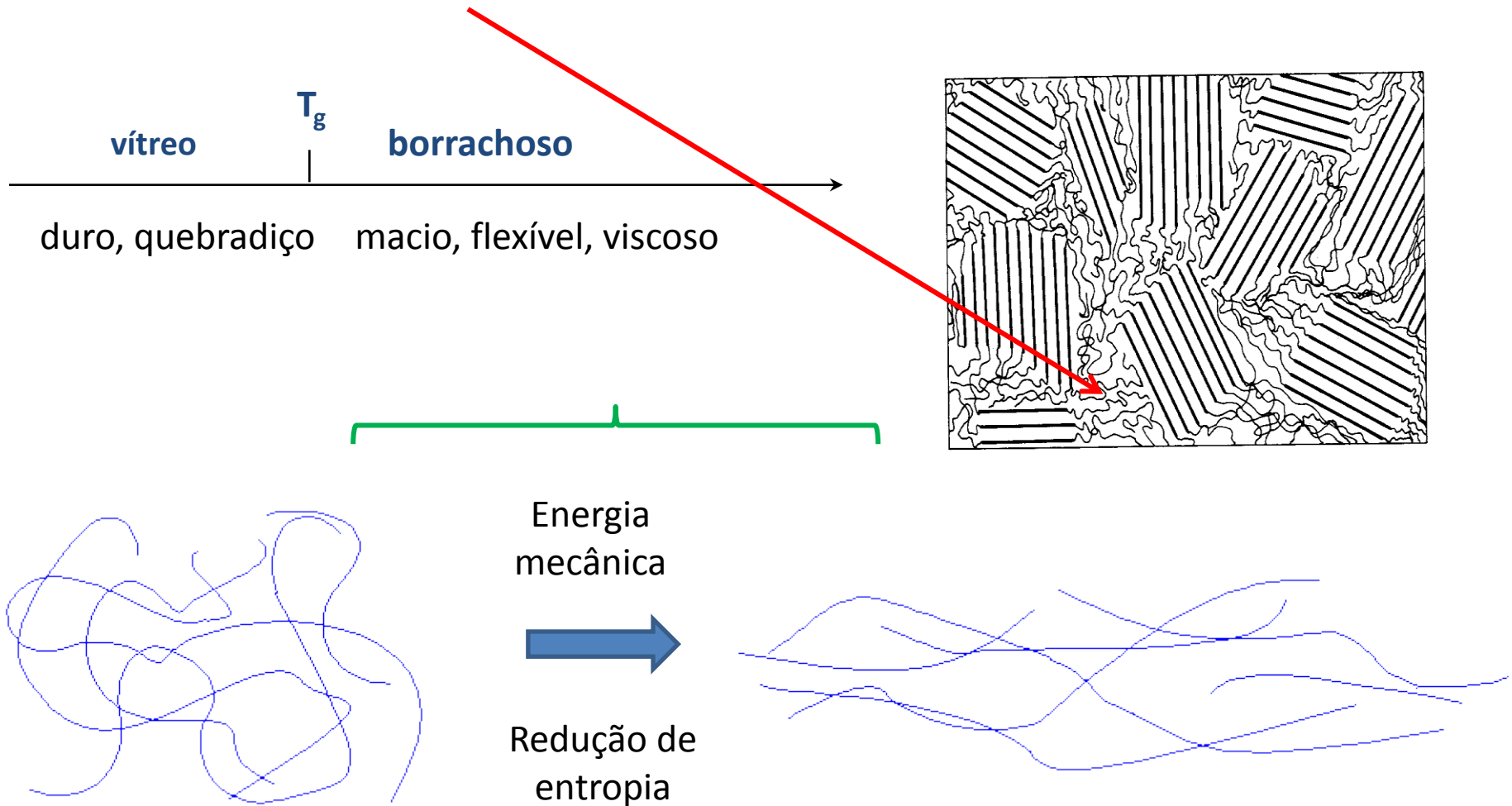
Observa-se uma mudança gradual em várias propriedades físicas tais como, densidade, calor específico e constante dielétrica.





Temperatura de transição vítrea - T_g

Ganho de mobilidade de domínios amorfos (em polímeros amorfos ou semicristalinos)





Temperatura de transição vítrea - T_g

T_g $\Rightarrow$ **Flexibilidade da cadeia**

Mais flexíveis $\Rightarrow$ HDPE ($T_g = -100 - -125^\circ\text{C}$)
LDPE ($T_g = -20 - 30^\circ\text{C}$)
PP ($T_g \sim -20^\circ\text{C}$)

Menos flexíveis $\Rightarrow$ PS ($T_g \sim 100^\circ\text{C}$)
PMMA ($T_g \sim 100^\circ\text{C}$)



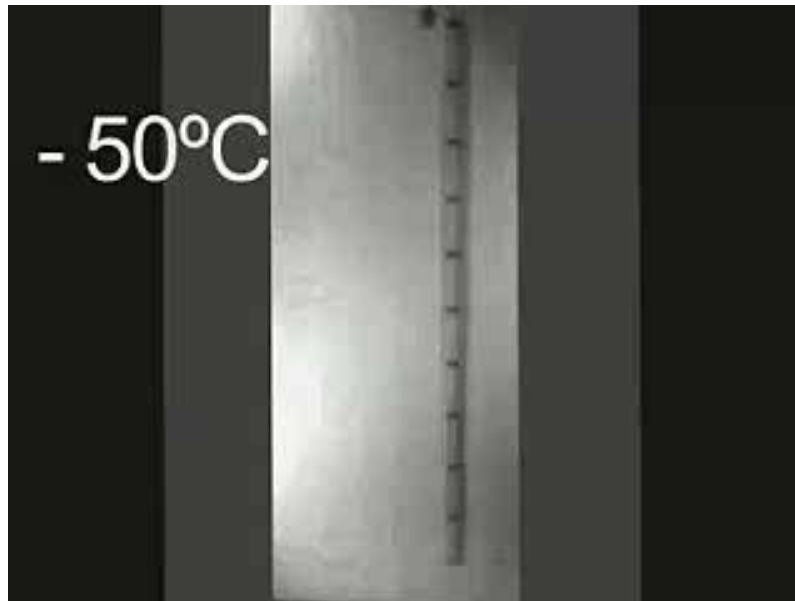
Resiliência de bolinha de borracha bem acima da T_g



[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



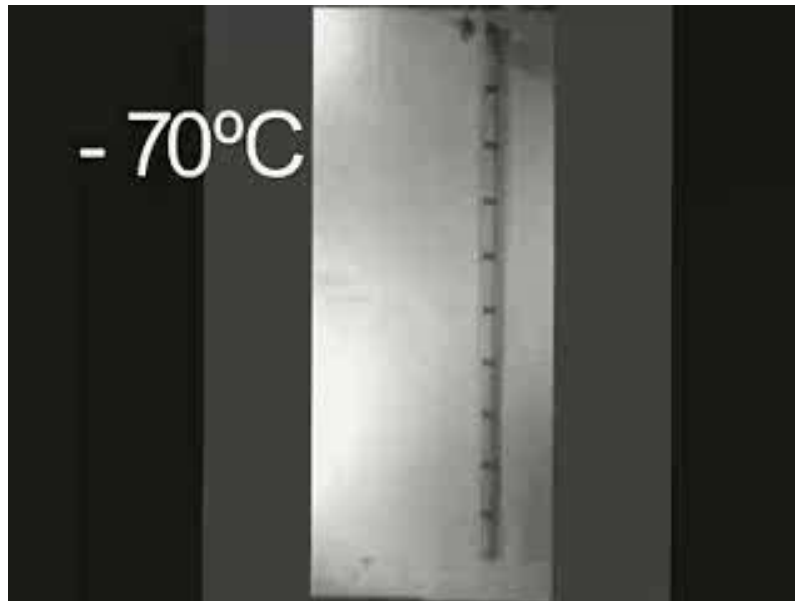
Resiliência de bolinha de borracha logo acima da T_g



[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



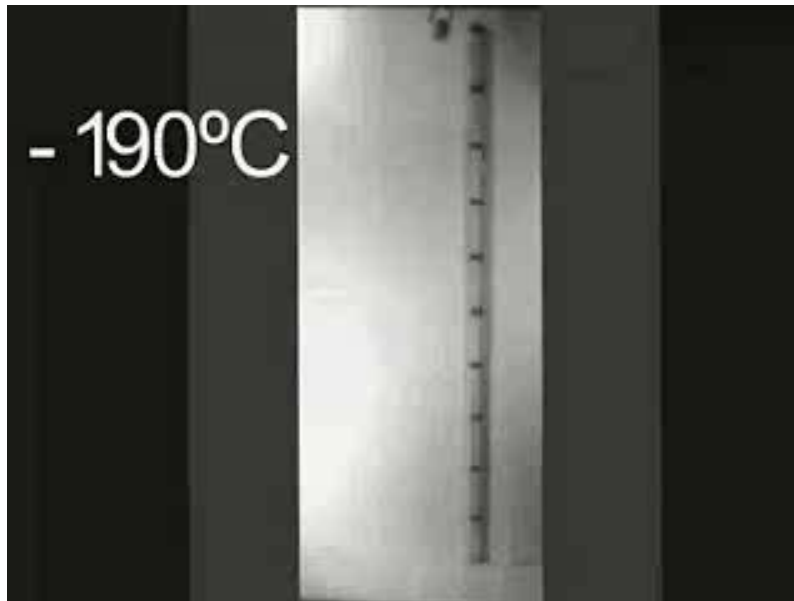
Resiliência de bolinha de borracha na T_g



[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



Resiliência de bolinha de borracha bem abaixo da T_g

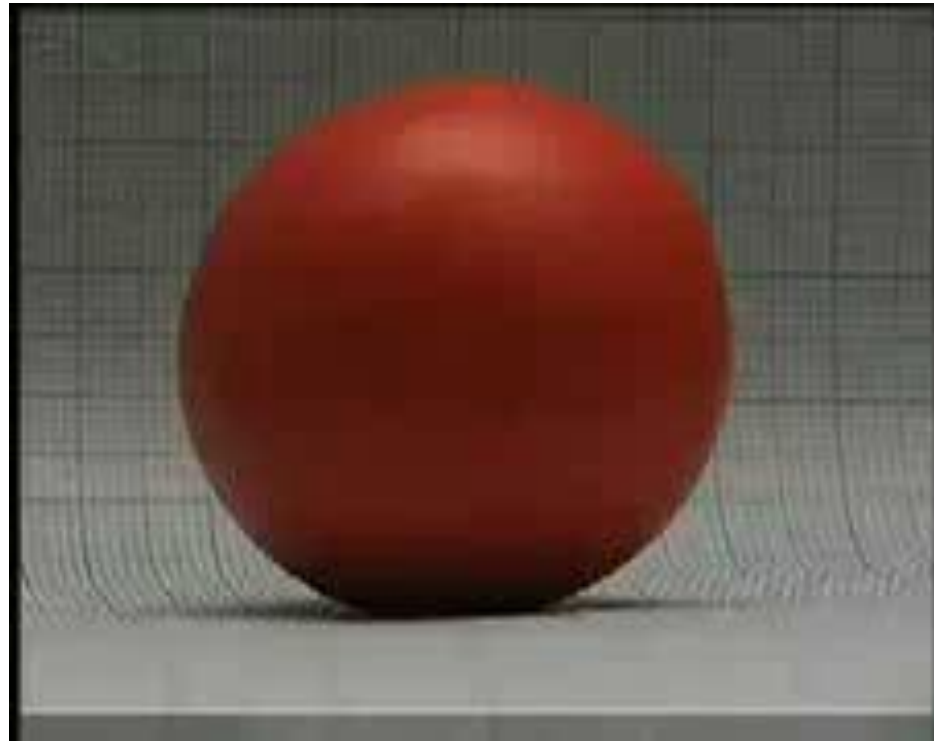


[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



Bola de “massinha” de poli(dimetilsiloxano)

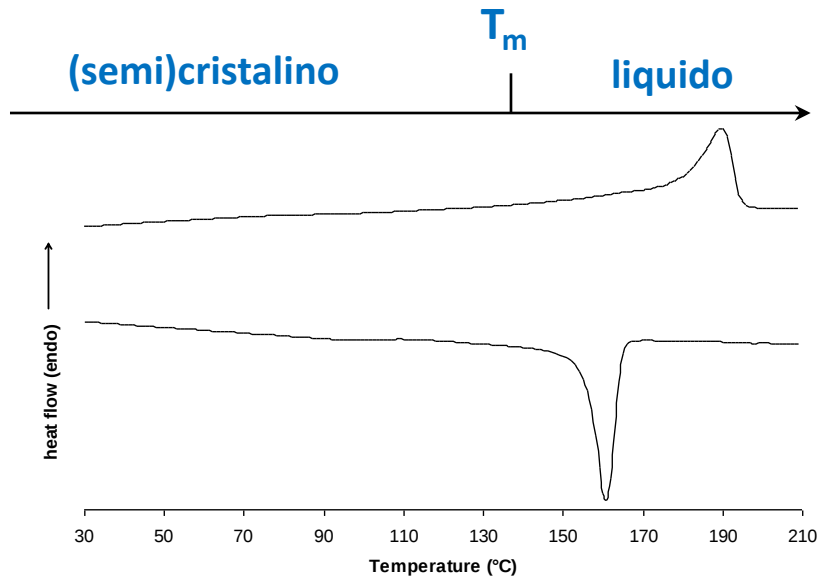
Deformação sob
ação do próprio
peso em função da
baixa T_g



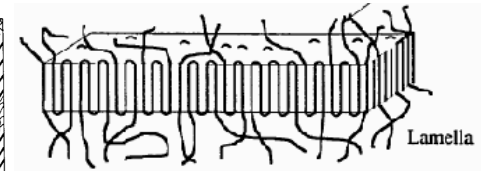
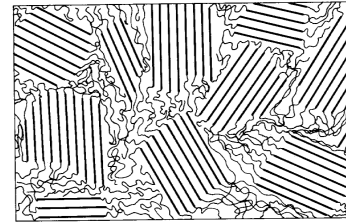
[Clique aqui para ir para o vídeo](#)



Temperatura de fusão cristalina - T_m

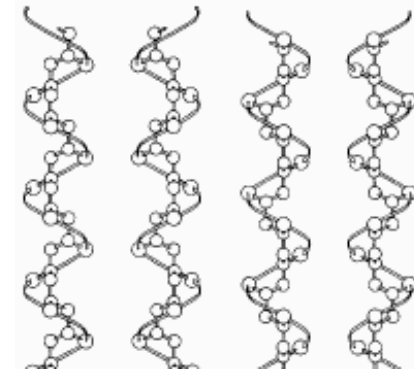


PE : lamella



lamella 10-20 nm

PP : helicoidal



cristalinidade $\longleftrightarrow$ *resistência mecânica*

Regularidade de cadeia $\longleftrightarrow$ *Habilidade para cristalizar*

Polímeros semi-cristalinos $\longrightarrow$ 30-70% cristalinidade

Ex. : HDPE ($T_m \sim 135^\circ\text{C}$); isoPP ($T_m \sim 165^\circ\text{C}$)



Cristalização PET

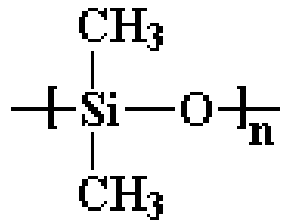
Em função do processamento, garrafa apresenta menor cristalinidade que esperado. Sob aquecimento, PET recristaliza em uma forma mais densa do que a original, promovendo o encolhimento



[Clique aqui para ir para o vídeo](#)

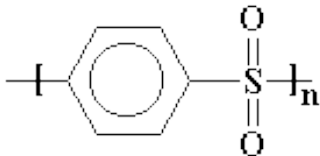


Rigidez da cadeia principal



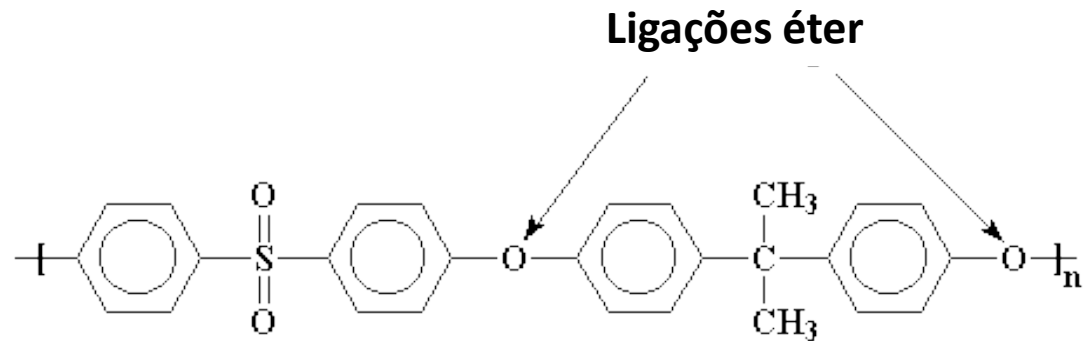
Poli(dimetilsiloxano)

T_g = -127 °C



Poli(fenileno sulfona)

T_g = 500 °C

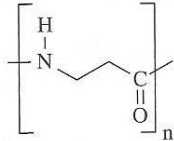
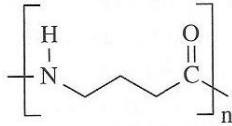
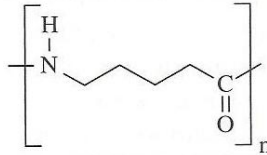
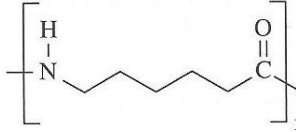


Poli(éter sulfona)

T_g = 190 °C

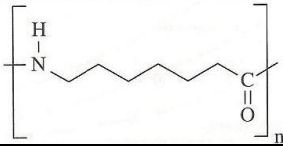
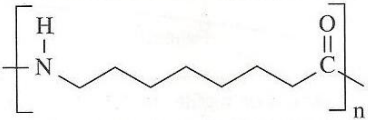
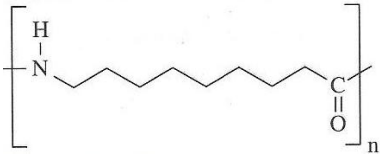
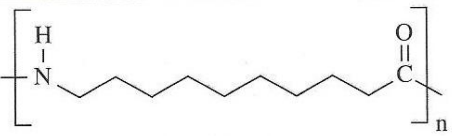


Número de heteroátomos

Nº carbonos do mero	Estruturas das poliamidas respectivas	Tm (°C)
3		320-330
4		260-265
5		260
6	 Policaproamida	215-220

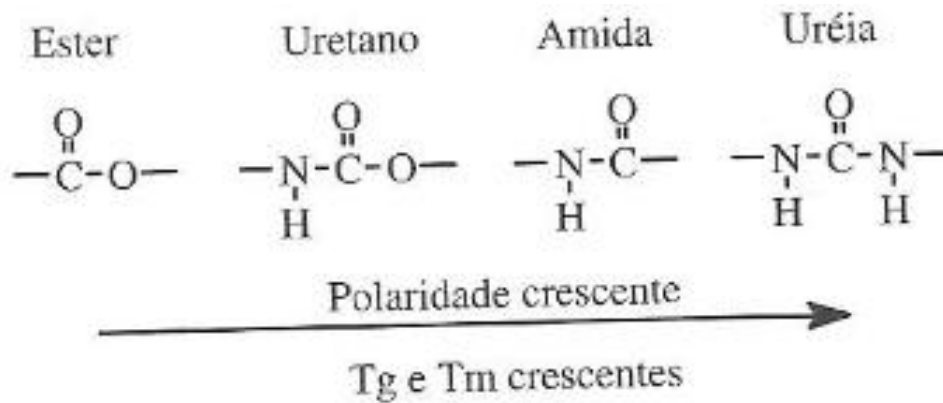


Número de heteroátomos

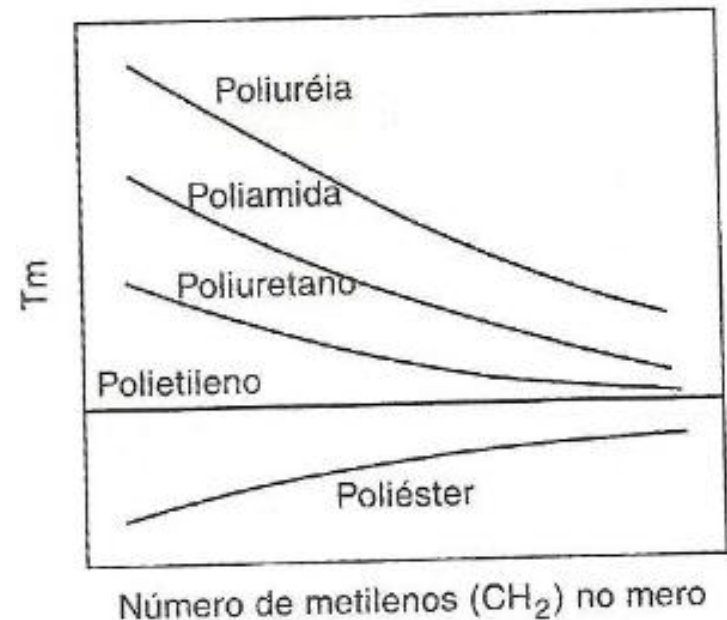
N° carbonos do mero	Estruturas das poliamidas respectivas	Tm (°C)
7		225-230
8		195
9		197-200
10	 polidecanoamida	173



Efeito da Polaridade



Efeito minimiza quanto maior for a cadeia





Efeito da isomeria

Polímero	Estrutura repetitiva	Tg (°C)	Tm (°C)
Poli-cis-butadieno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	-95	2
Poli-trans-butadieno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	-83	145
Poli-cis-isopreno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	-72	25
Poli-trans-isopreno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}=\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	-60	57