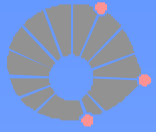


Estabilização e Degradação de Polímeros

Prof. Marco-Aurelio De Paoli

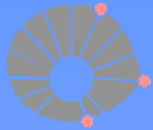
Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas



Antes de começar a discutir a degradação e estabilização de polímeros, vamos ter uma visão panorâmica do mercado de plásticos no Brasil e da sua segmentação.

Com isso poderemos direcionar as nossas discussões para as perspectivas de mercado atual e futuro.



O PLÁSTICO NO BRASIL

Estabelecimentos e Empregados do Setor de Transformação do Plástico 2002

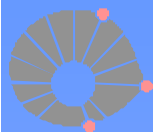
Estabelecimentos e Empregados 1998 - 2002



Classificação dos Estabelecimentos por Número de Empregados 2002



Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002



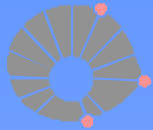
O PLÁSTICO NO BRASIL

Consumo regional do plástico

Estados	1.000 ton	%
São Paulo	1.677	40,5
Santa Catarina	546	13,2
Rio de Janeiro	402	9,7
Paraná	318	7,8
Rio Grande do Sul	304	7,5
Minas Gerais	232	5,7
Bahia	196	4,8
Ceará	99	2,4
Amazonas	86	2,1
Goiás	17	1,9

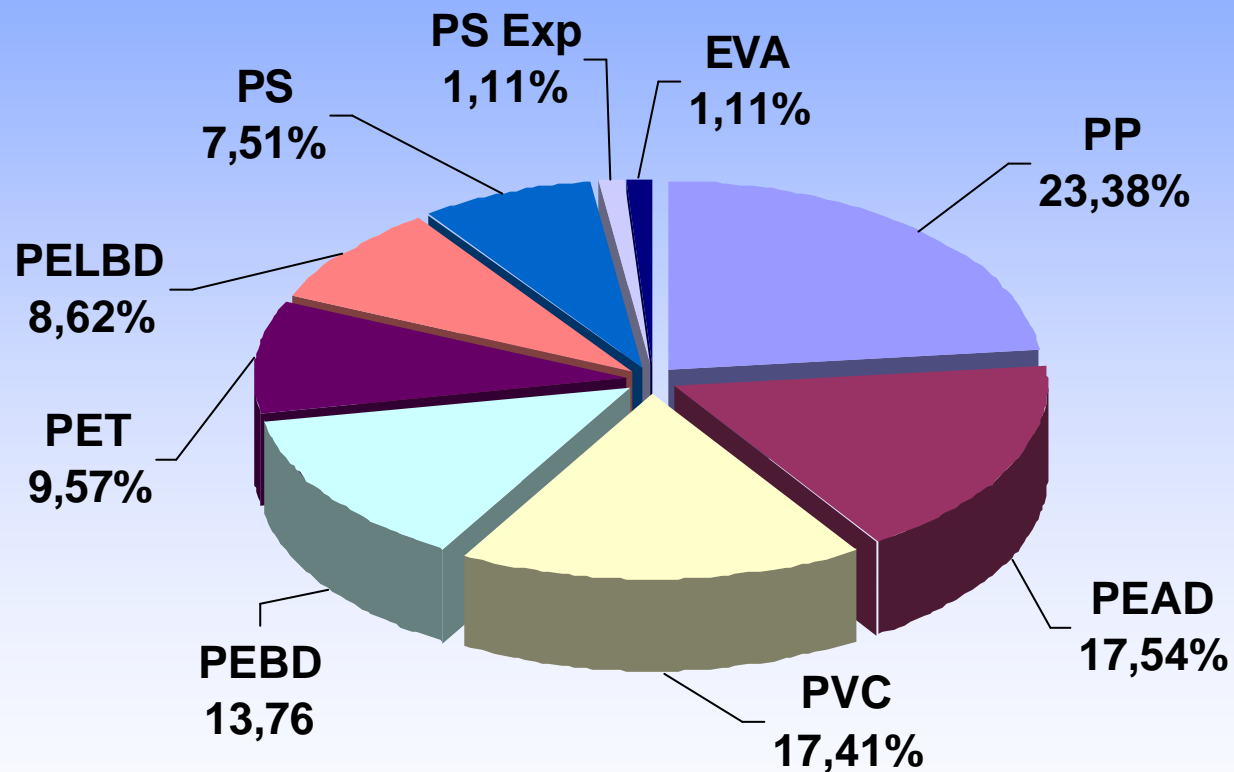
Consumo Estimado: 4.000 mil toneladas

Outros Estados (PE,PB,MA, RN, ES etc...) = 188 mil toneladas (4%)

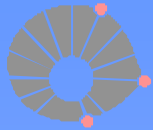


O PLÁSTICO NO BRASIL

Demanda de Resinas Termoplásticas 2002



Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

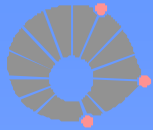


O PLÁSTICO NO BRASIL

Demanda Valores - Resinas Termoplásticas – 1998 - 2002

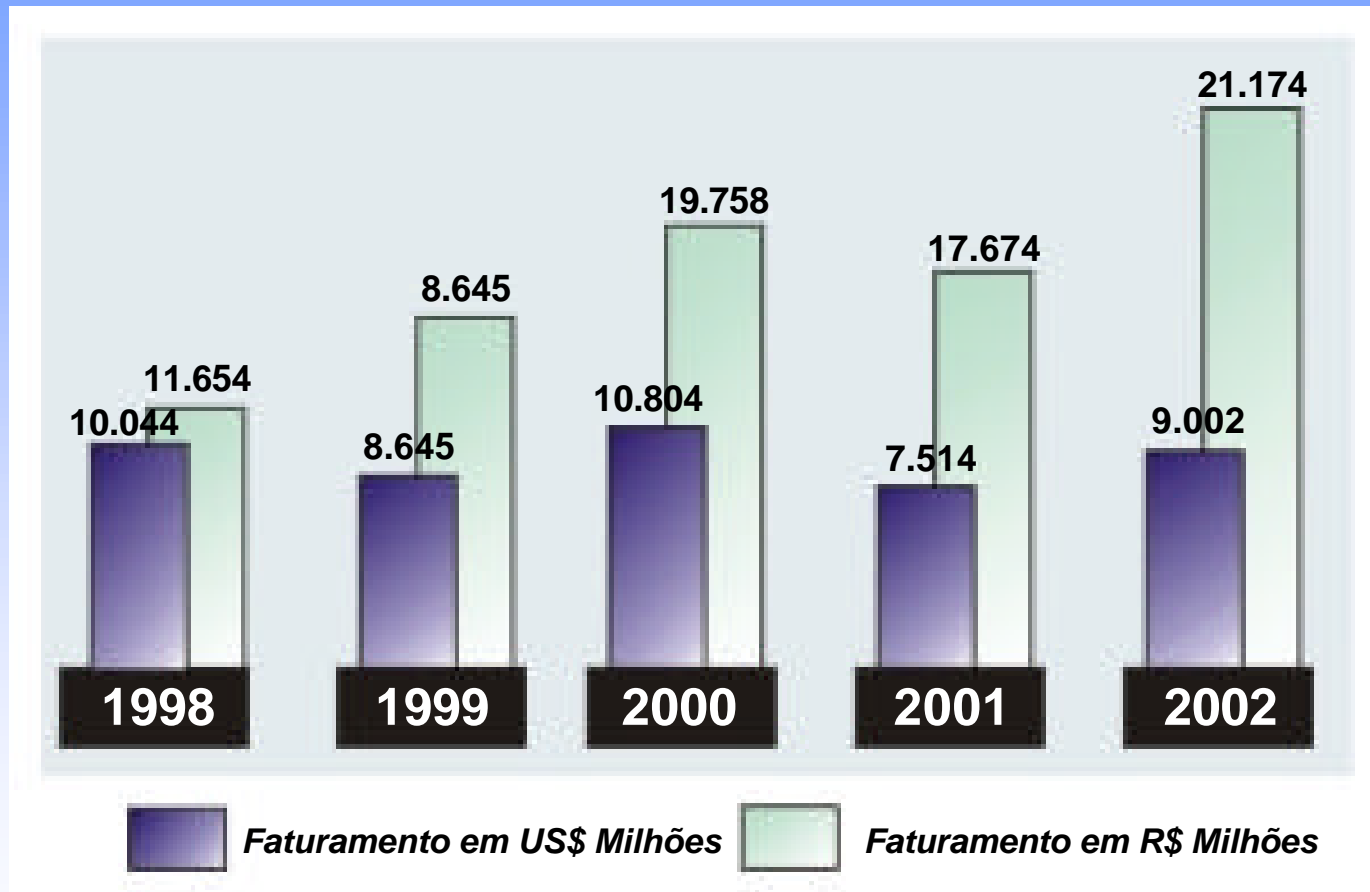


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

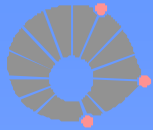


O PLÁSTICO NO BRASIL

Demanda Valores - Produtos Transformados 1998 - 2002

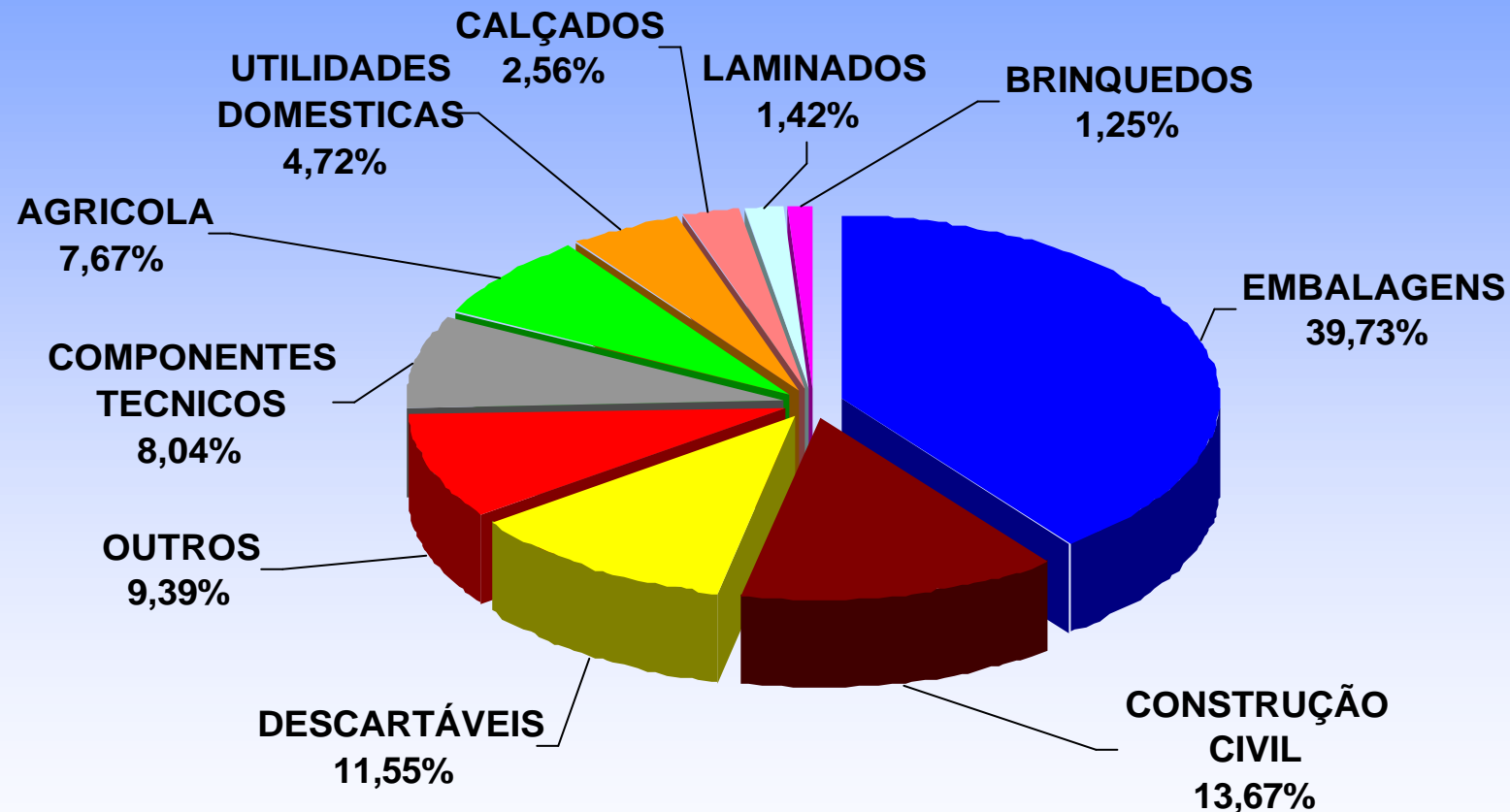


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

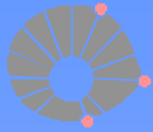


O PLÁSTICO NO BRASIL

Segmentação do Mercado Plástico - 2002

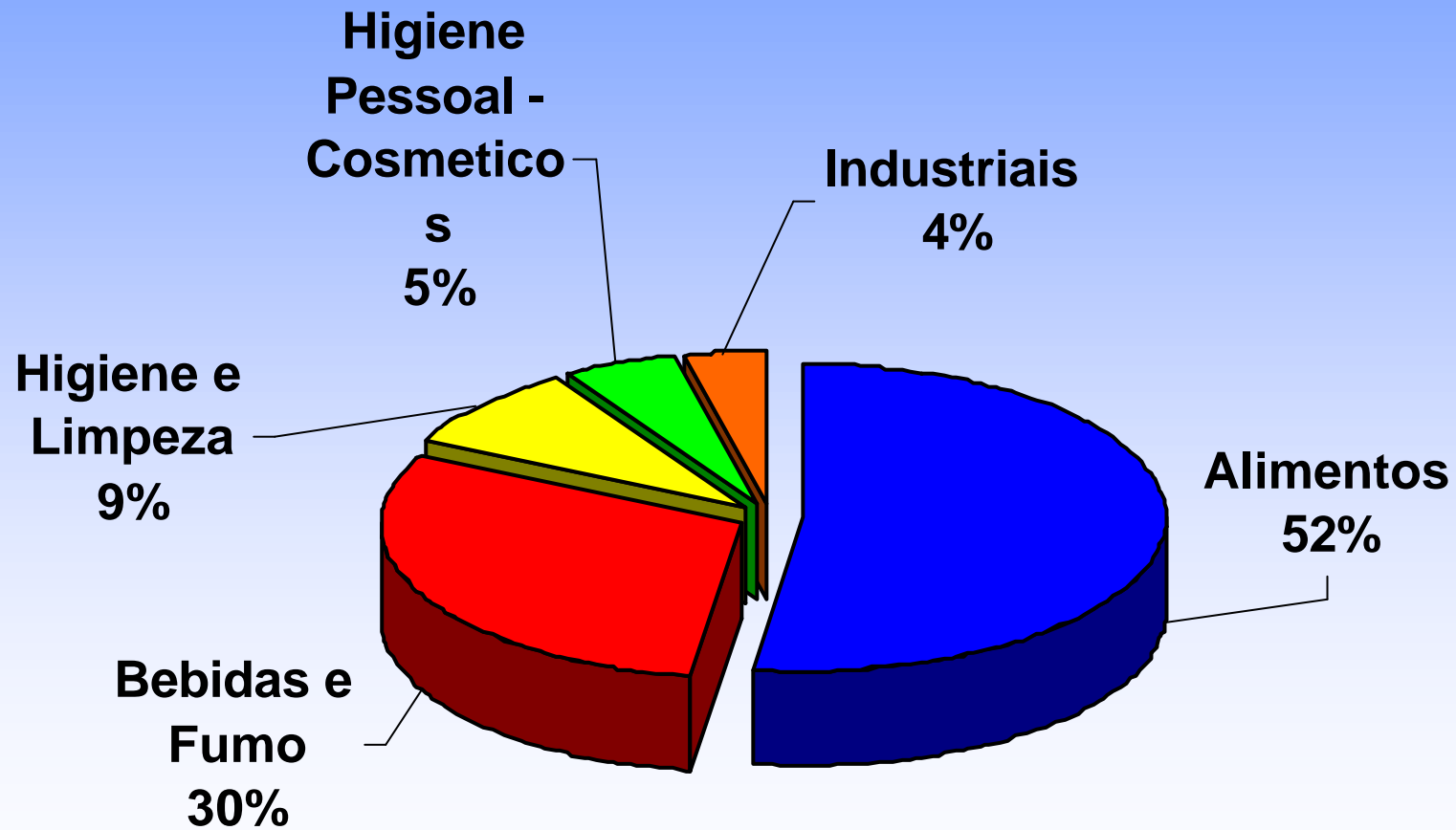


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

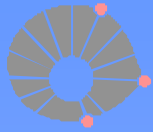


O PLÁSTICO NO BRASIL

Segmentação do Mercado Plástico – 2002
EMBALAGENS

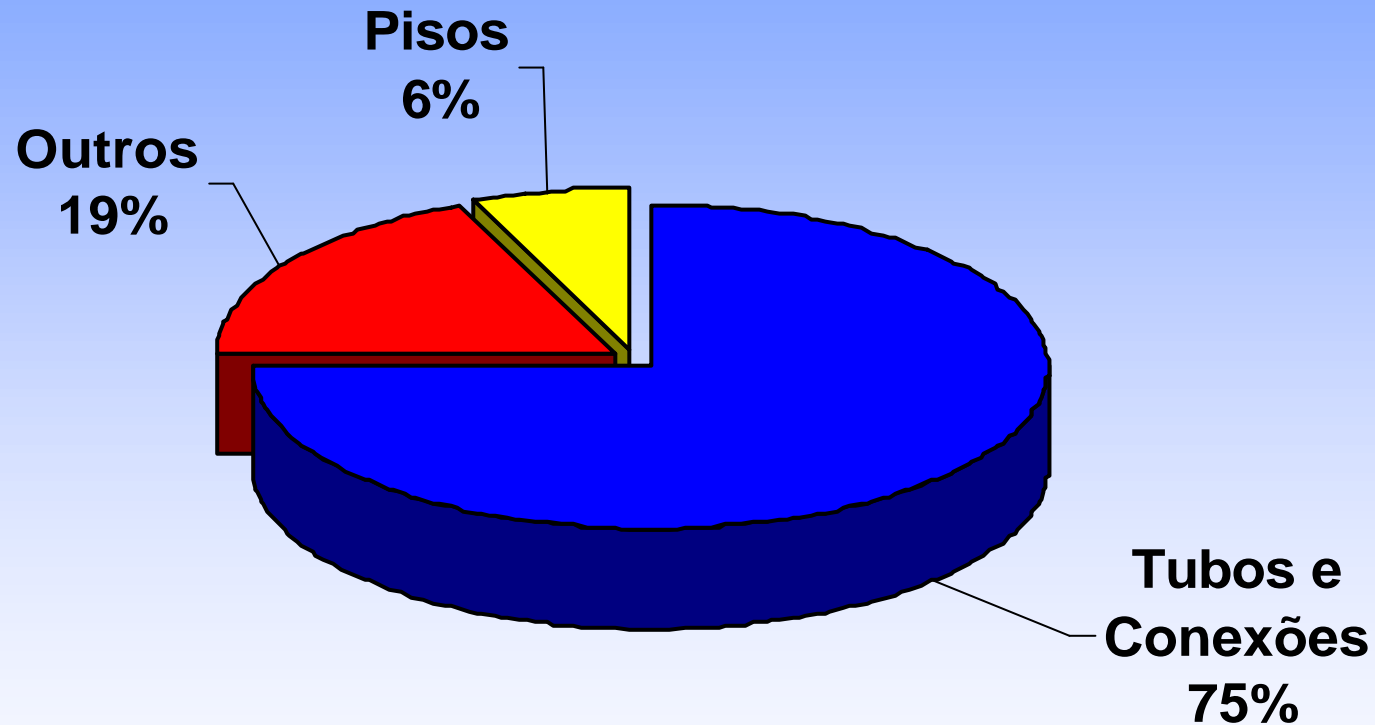


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

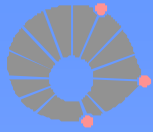


O PLÁSTICO NO BRASIL

Segmentação do Mercado Plástico – 2002
CONSTRUÇÃO CIVIL

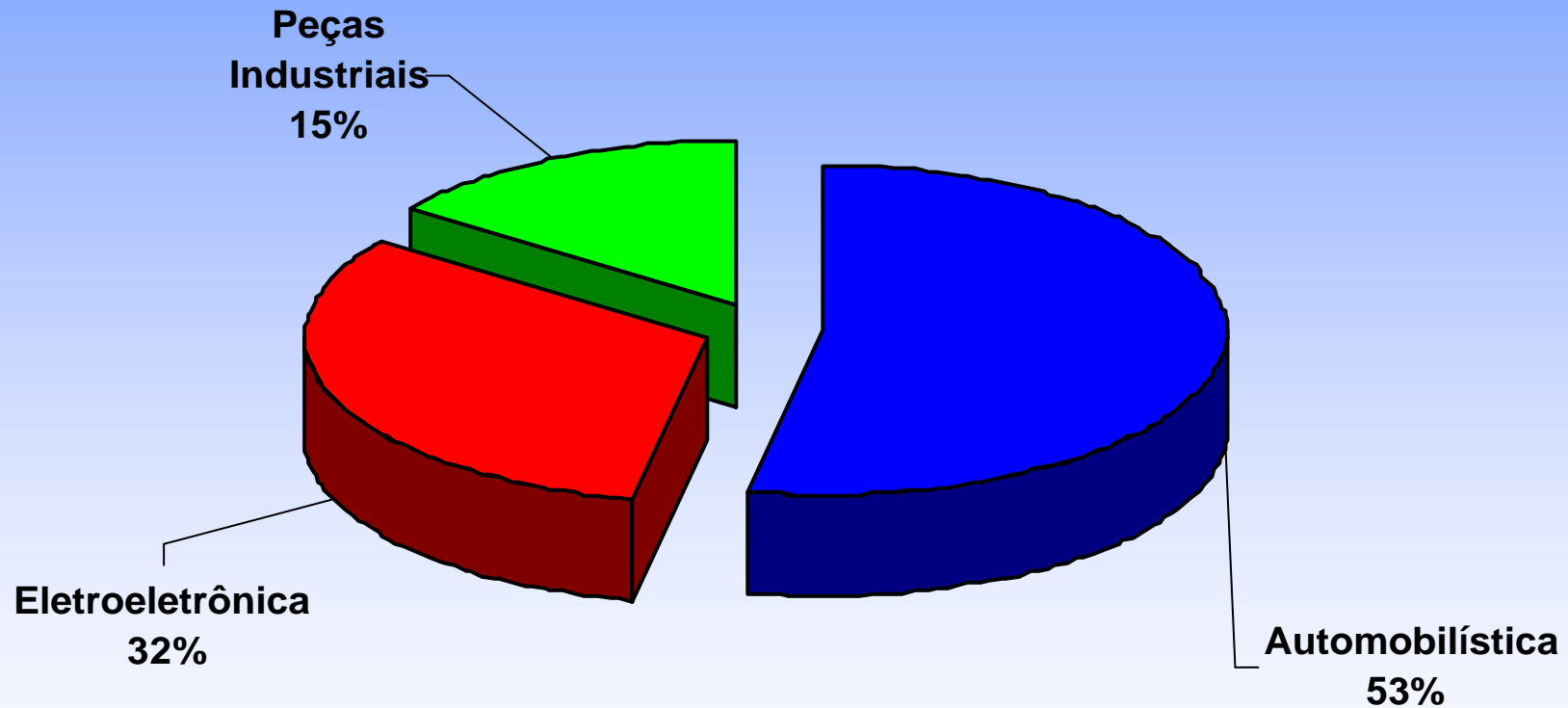


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

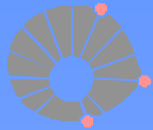


O PLÁSTICO NO BRASIL

Segmentação do Mercado Plástico 2002
COMPONENTES TÉCNICOS

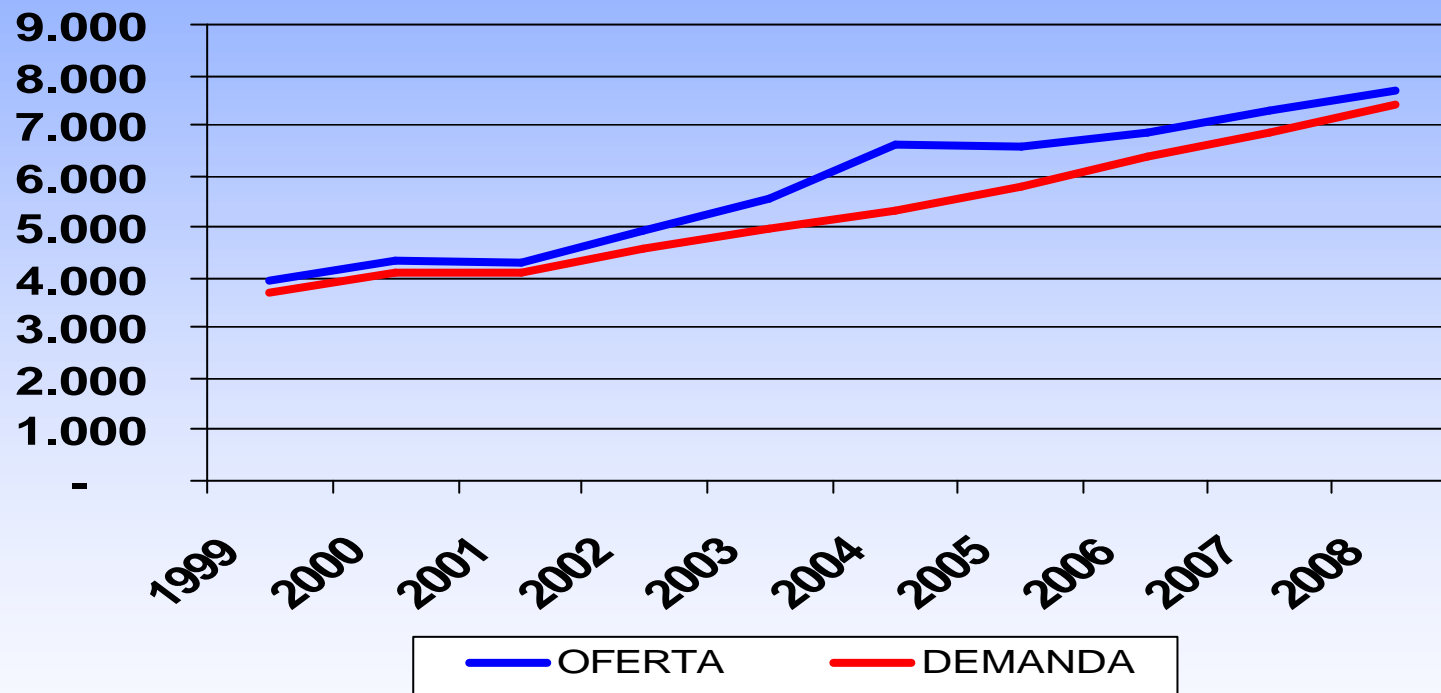


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002

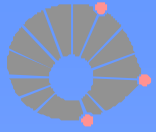


PROJEÇÕES DE MERCADO

Total Consumo Aparente de Resinas - 1.000 ton

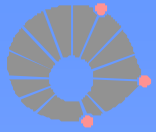


Fonte: ABIPLAST – Perfil 2002



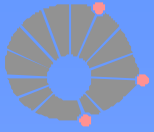
Estrutura do Curso

- Introdução
- Tipos de reação de degradação
- Iniciação do processo de degradação
- Acompanhamento dos processos de degradação
- Estabilizantes e mecanismos de estabilização



Estrutura do Curso

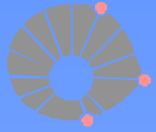
- **Introdução** Vamos iniciar este curso com uma pequena introdução sobre os polímeros e algumas de suas características
- Tipos de reações
- Iniciação do processo de degradação
- Acompanhamento dos processos de degradação
- Estabilizantes e mecanismos de estabilização



Introdução

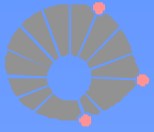
- Olhe em sua volta...





Introdução

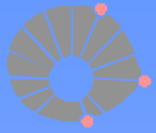
- Olhe em sua volta...
 - Você já percebeu que os polímeros são praticamente indispensáveis atualmente ?
 - Diferentemente de outros materiais, o seu tempo de vida é limitado devido à sua degradação.



Precisamos então:

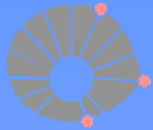
Conhecer os processos de degradação e saber como reduzi-los !!!

Não basta possuir receitas ou supor que existem estabilizantes ou “master batch” universais, é preciso conhecer as reações químicas que ocorrem para saber como interrompe-las ou como reduzir a sua cinética reacional.



Introdução

- Antes de conversarmos sobre degradação, é muito importante definirmos dois termos:
 - **Degradação,**
 - **Estabilização.**



Introdução

- Degradação

- Processo que altera a qualidade de interesse de polímero ou composto polimérico.
- Por exemplo: flexibilidade, aspecto visual, propriedades mecânicas...

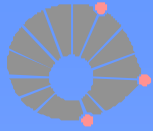
X

- Estabilização

- Operação que inibe um processo específico de degradação.
- Por exemplo, através do uso de aditivos...

A degradação é intimamente ligada as características químicas e físicas dos polímeros...

Vamos fazer agora uma pequena revisão sobre polímeros...



Polímeros

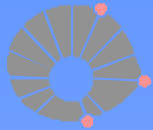
O que são os polímeros?

A palavra polímero (de origem grega) pode ser dividida em duas partes: *poli* e *mero*

POLI (muitos) + MERO (unidade de repetição)

Dessa forma, os polímeros são macromoléculas com muitas unidades de repetição (milhares), onde cada unidade de repetição é denominada *mero*.





Polímeros

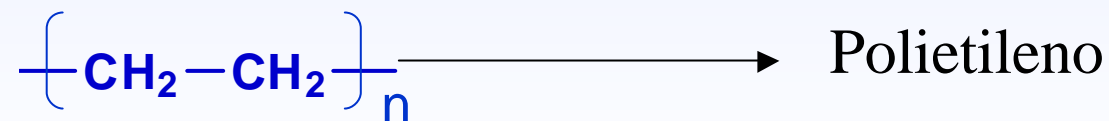
O que são os polímeros?

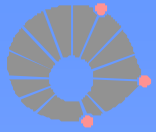
- Você já deve ter ouvido falar em polietileno?

Ele é muito utilizado em sacos plásticos, mangueiras, potes e recipientes, etc...

- O *mero* (unidade que se repete) do polietileno é: $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]$

• Esta unidade se repete por n vezes através de ligações covalentes, formando o que nós chamamos **cadeia polimérica**. Muitas cadeias poliméricas juntas formam o **polímero**, nesse caso, o polietileno





Classificação

Com relação a unidade repetitiva, os polímeros podem ser classificados como:

Homopolímero

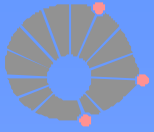
(ligações entre segmentos iguais)

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Copolímero

(ligações entre segmentos diferentes)

XOXOXOXOXOXOXOXOXO

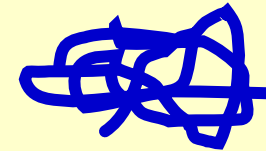
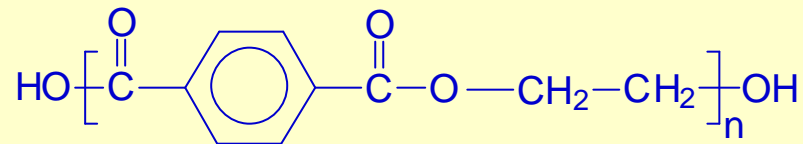


Classificação

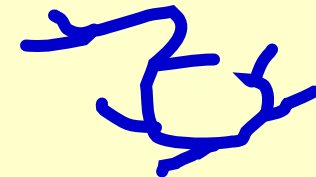
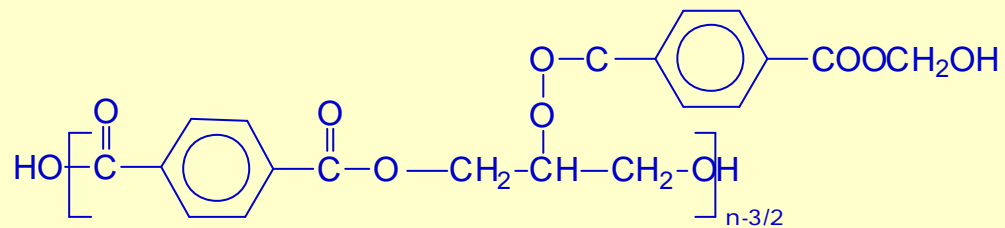
Homopolímero

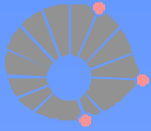
(ligações entre segmentos iguais)

→ **Linear**

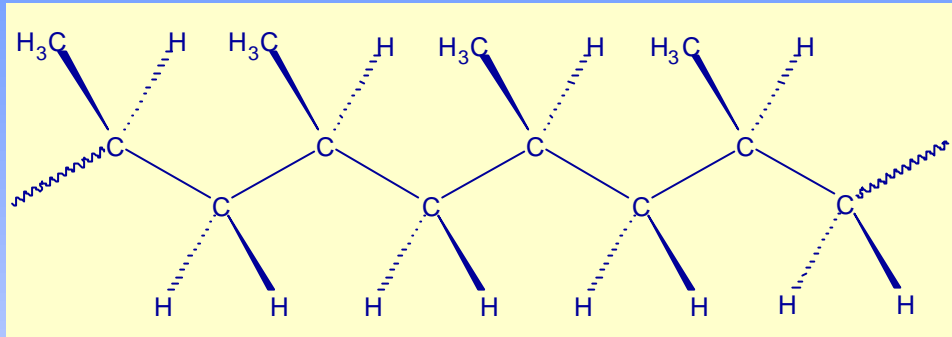


→ **Ramificado**



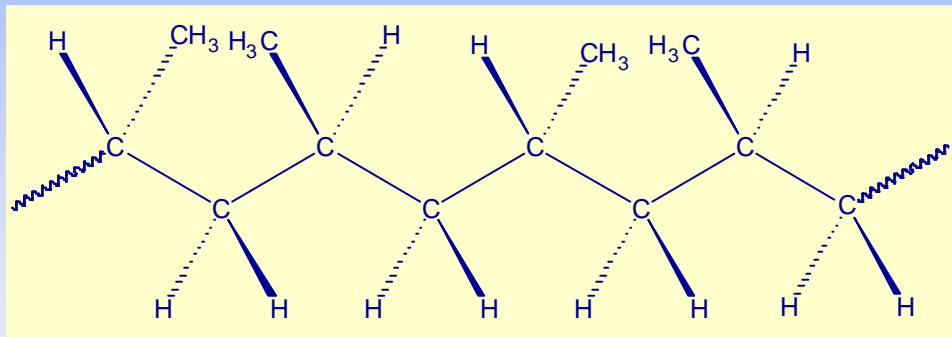


Classificação

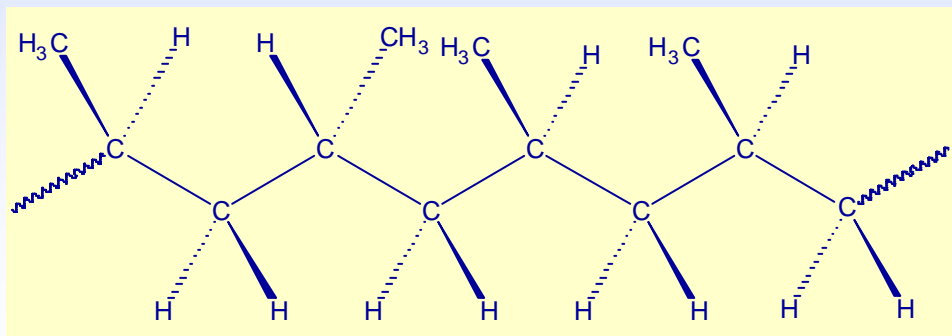


PP Isotático

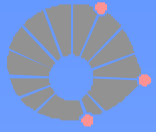
(PP = polipropileno)



PP Sindiotático



PP Atático



Classificação

Exemplos:

Homopolímeros (são mesmo homo?)

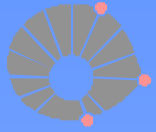
Homopolímero ramificado

Copolímeros alternados

Copolímeros em bloco

Copolímero por enxertia

Etc.



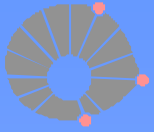
Classificação

- **Blendas**

- Dois ou mais polímeros = blenda
 - Pode levar a heterogeneidades (região amorfa e cristalina), isso afeta a difusão de oxigênio e aditivos.
- Combinação de propriedades, diferentes dos componentes da blenda.

- **Blendas de reator**

- Resina polimérica + co-monômeros; homopolímero e copolímero. Propriedades controladas pela composição da blenda.



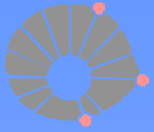
- **Compostos**

- Resina polimérica + aditivos (plastificante, modificador de impacto, carga, etc...)

- **Compósitos**

- Resina polimérica + aditivos (plastificante, modificador de impacto) + carga de reforço + agente de reticulação.

- Cura: radiação ou temperatura



Classificação

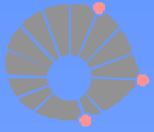
Exemplos:

- Blendas

Noryl (PPO + HIPS), Xenoy (PC + PBT), etc.

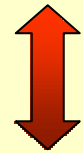
- Compostos

Compostos de PP, Enduran (PBT), etc

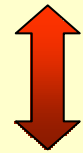


Cristalinidade

Cristalinidade



“Ordem”

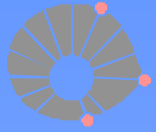


Estrutura do polímero

(passado térmico, aditivos, etc...)

Polímeros são
cadeias longas ...

~~Polímero 100 %
cristalino???~~

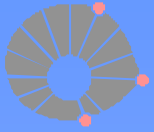


Cristalinidade

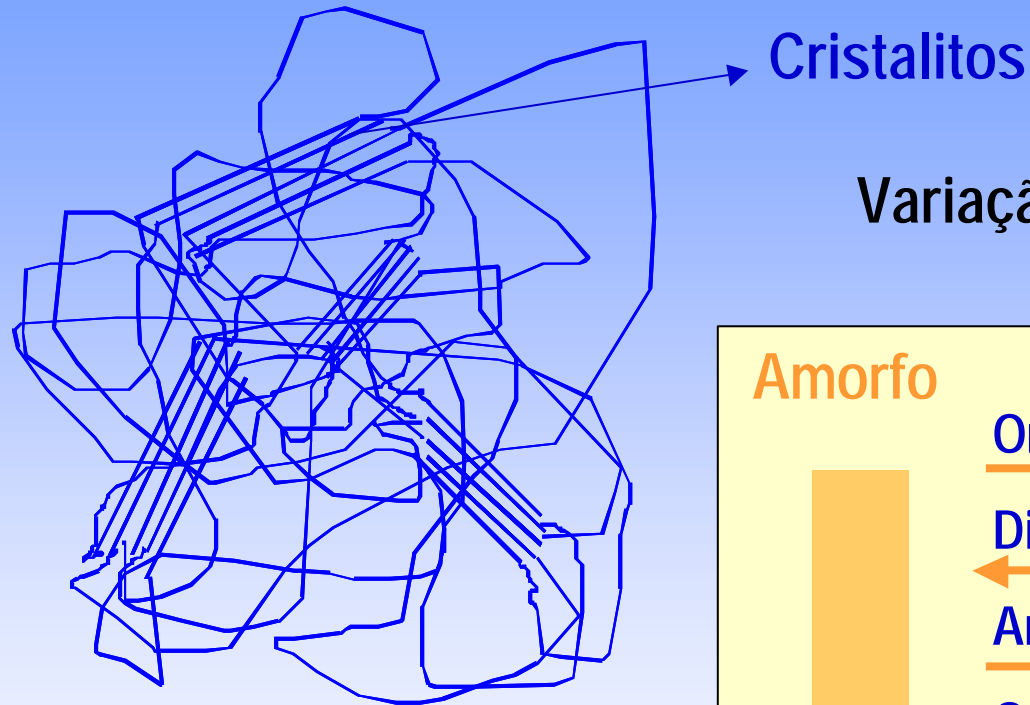


- $D_{\text{gases}} \text{ fase amorfa} > D_{\text{gases}} \text{ fase cristalina}$

A oxidação em polímeros amorfos é diferente dos semi-cristalinos ?

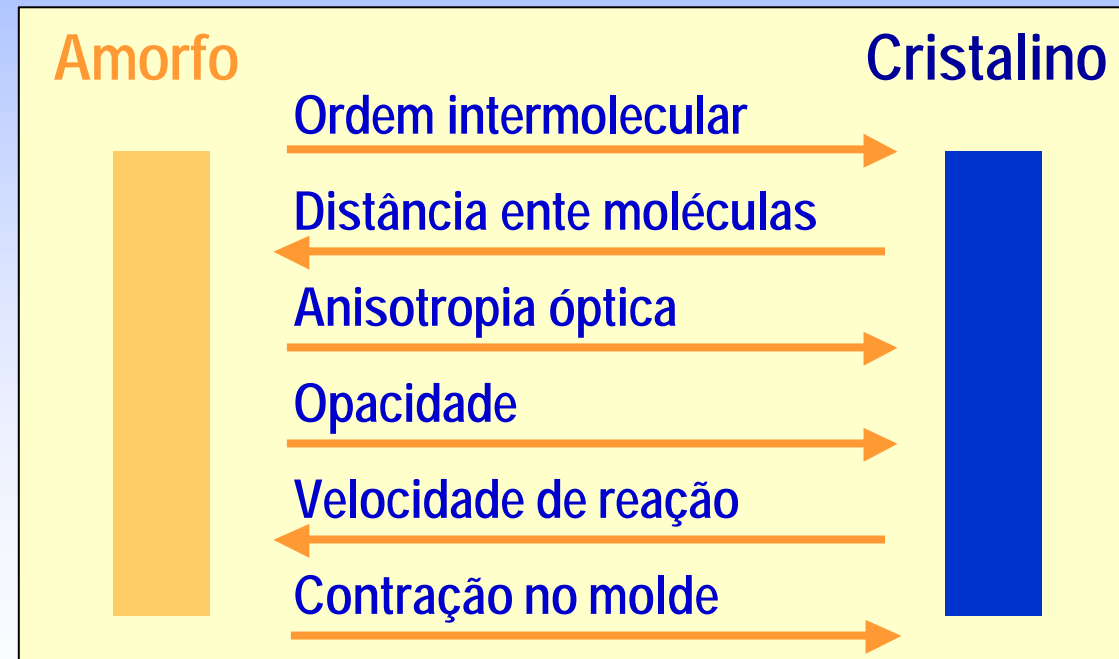


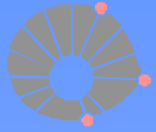
Cristalinidade



Região
amorfa

Variação das propriedades com a
cristalinidade

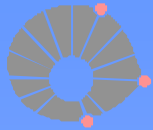




Cristalinidade

Como o grau de cristalinidade vai afetar a estabilidade de um polímero ?

- Afetando a mobilidade das cadeias à temperatura de uso.
- Afetando o coeficiente de difusão de gases.
- Alterando a transparência do polímero à luz.
- Alterando a sua condutividade térmica.



Polimerização

**Processos de
polimerização**

Radicalar

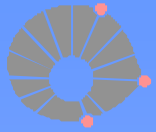
Catiônico

Aniônico

Por catálise

Por reação de condensação

**Iniciação, propagação
e terminação**



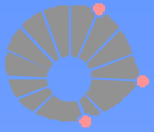
Polimerização

Radicalar: iniciador (peróxido $R-O-O-R$, per éster $R-CO-O-OCO-R$)

Catiônica ou aniônica: iniciador (sal)

Por Catálise: composto de coordenação ($TiCl_4$ com $Al(C_2H_5)_3$)

Condensação: adição (ácido carboxílico + álcool = éster)



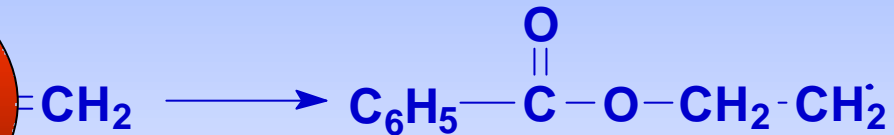
Polimerização

Radicalar

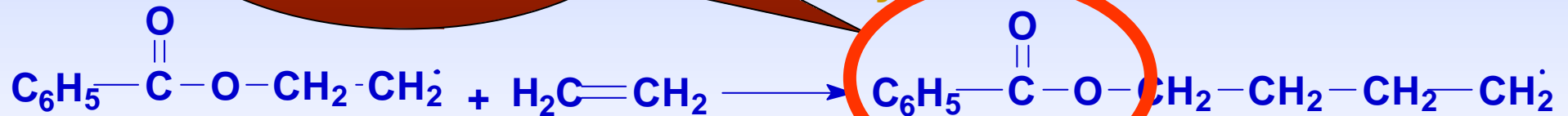
INICIAÇÃO



Radical diferente
pode iniciar a
degradação !!!

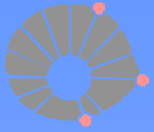


PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO



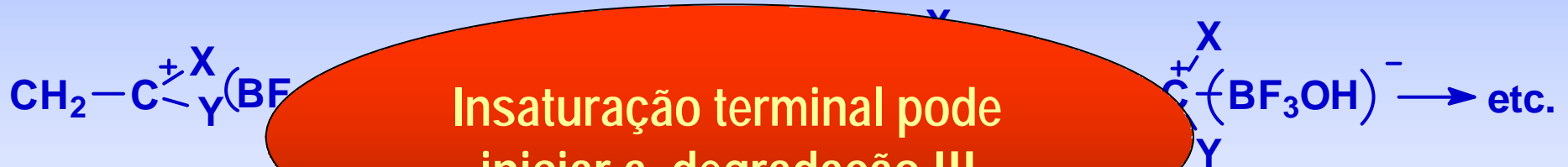


lônica

Iniciação catiônica

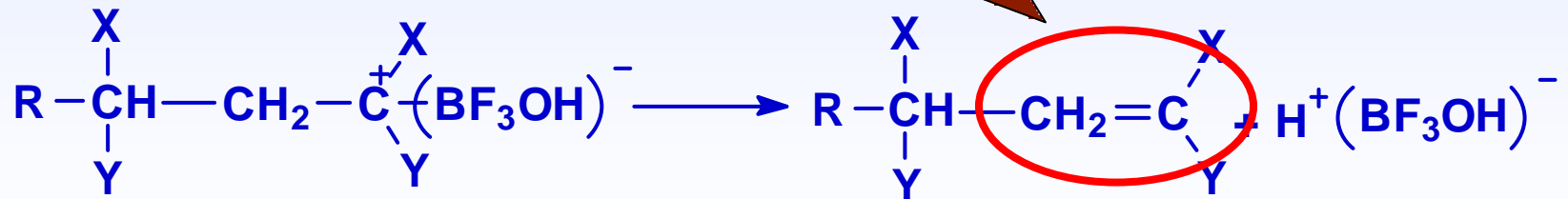


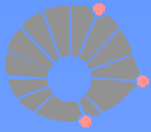
Propagação catiônica



Insaturação terminal pode
iniciar a degradação !!!

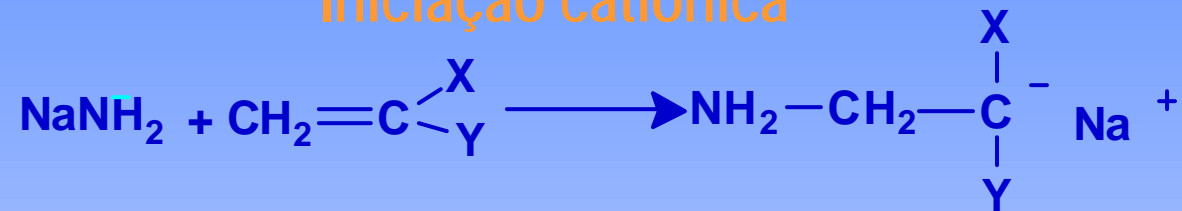
Terminação cation



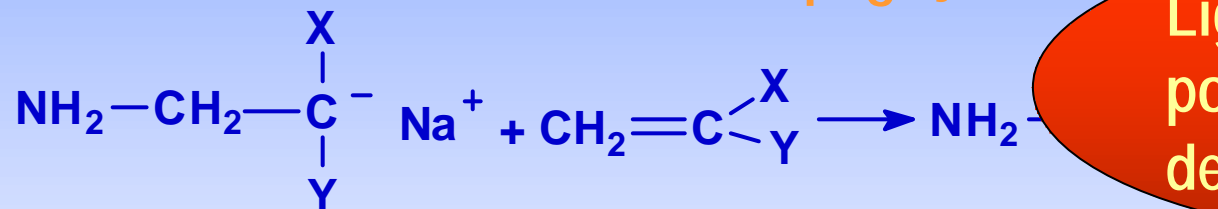


Catiônica

Iniciação catiônica

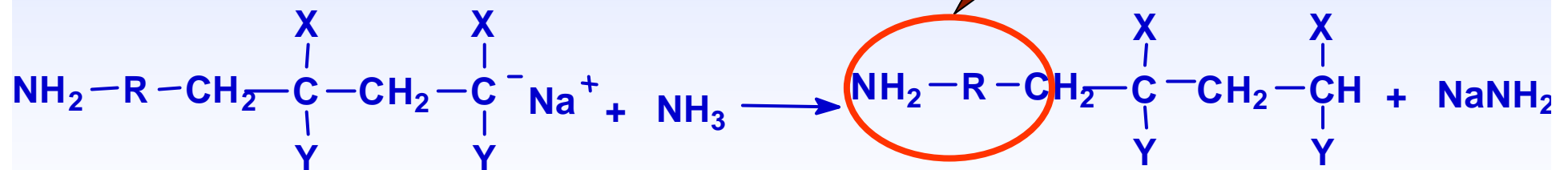


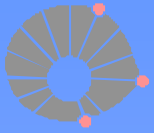
Propagação catiônica



Ligação C-N é um ponto de iniciação de degradação !

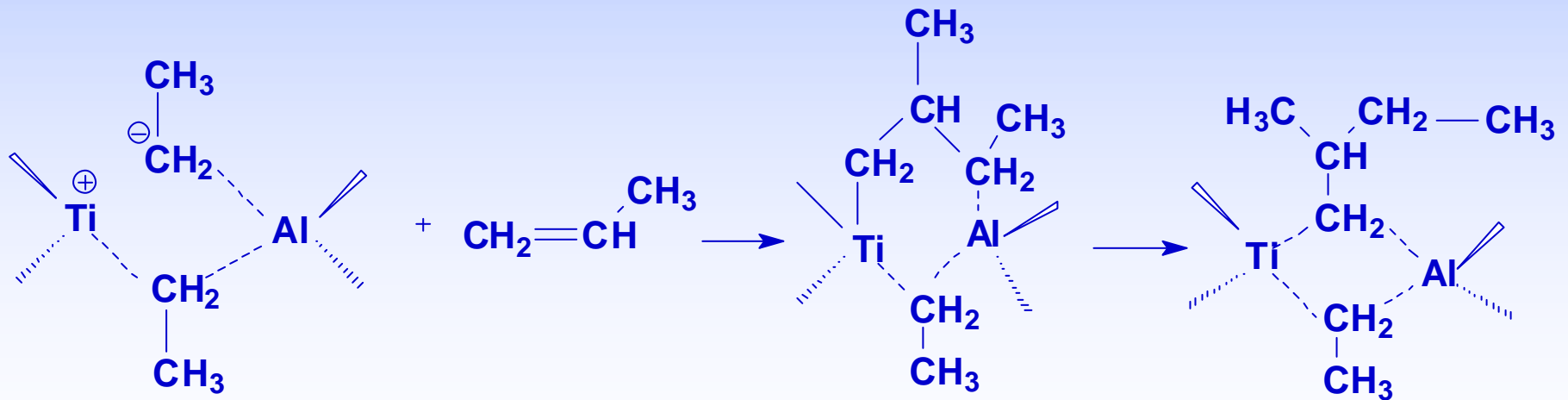
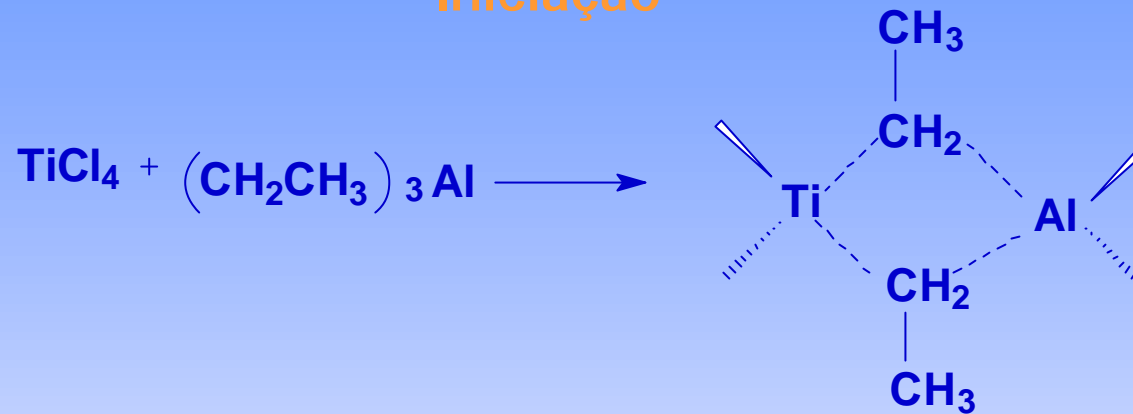
Terminação catiônica

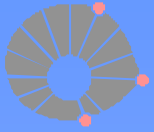




Polimerização usando catalisador tipo Ziegler Natta

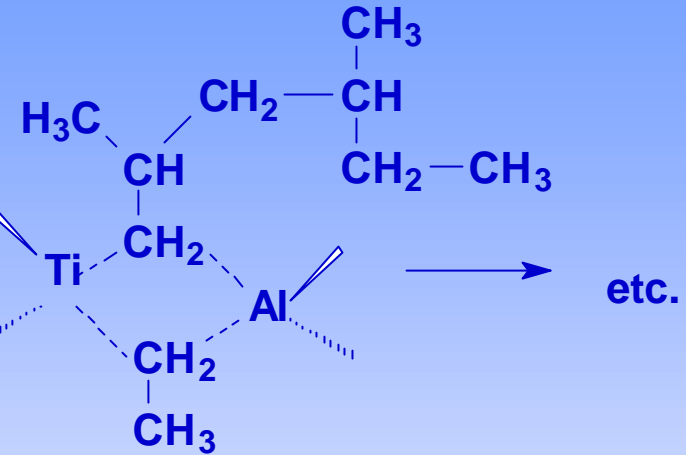
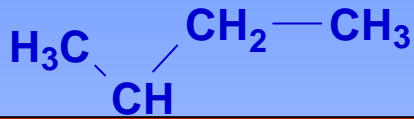
Iniciação





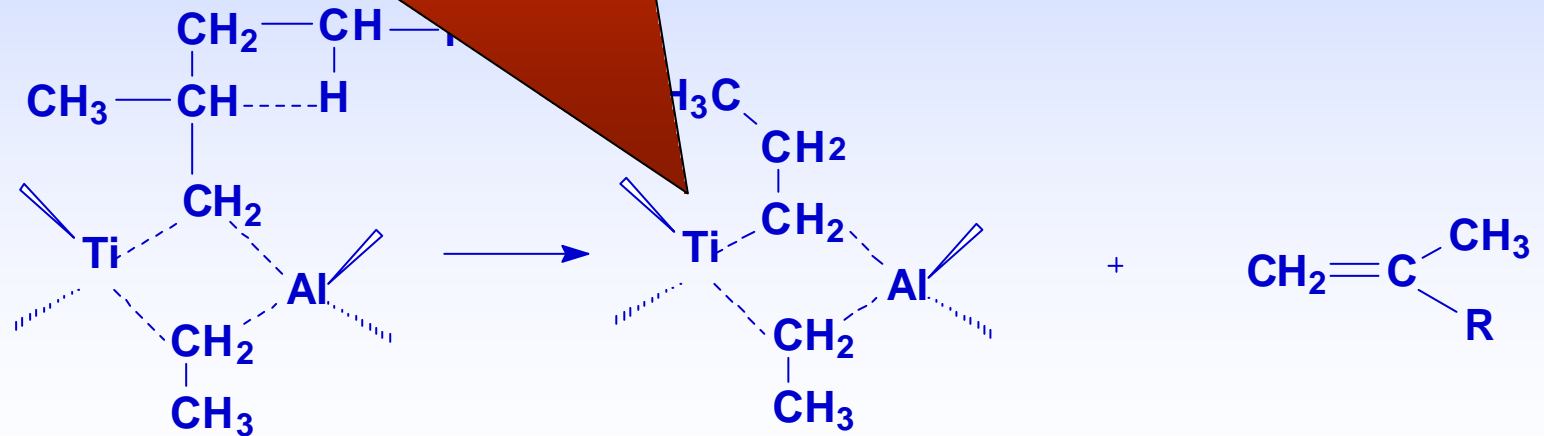
Polimerização usando catalisador tipo Ziegler Natta

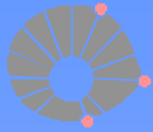
Propagação



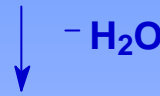
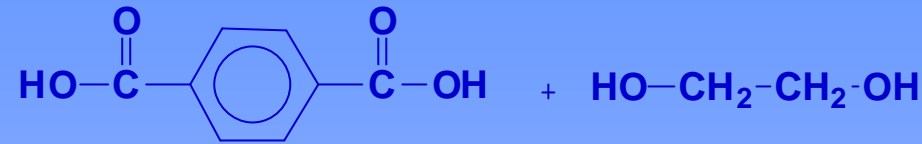
Degradação (mesmo em ppm)

Titânio pode oxidar a TiO_2
Resíduos de Titânio



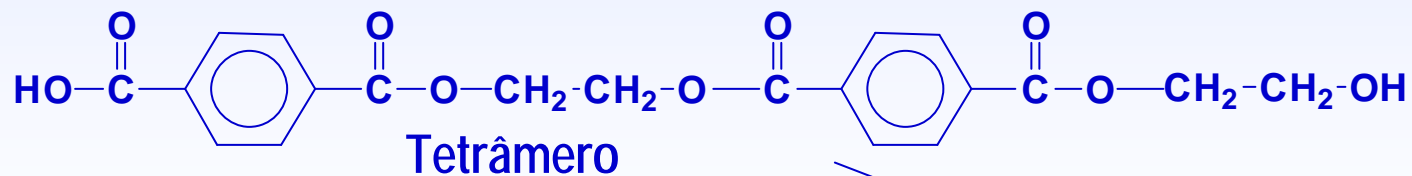


Polimerização por Condensação para obtenção do PET

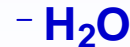


- Catalizadores introduzem impurezas
- Hidrólise da ligação tipo éster (acelerada em meio ácido, úmido e a altas temperaturas)

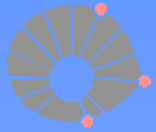
Degradação !!!



Trímero



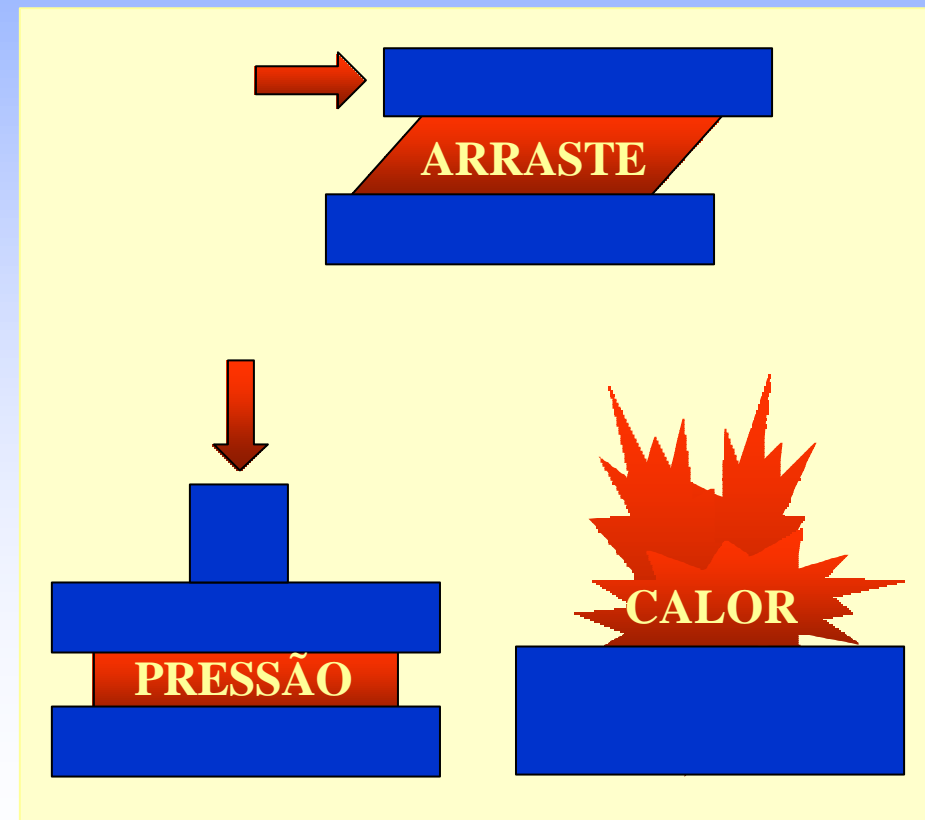
Heptâmero Introdução

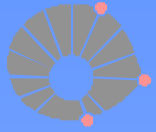


Processamento

- Dar forma ao polímero...

- Extrusão
- Extrusão-sopro
- Injeção
- Calandragem
- Termoformagem

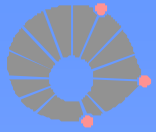




Processamento

Durante o processamento o material polimérico estará sujeito a dois principais efeitos que poderão iniciar o processo de degradação:

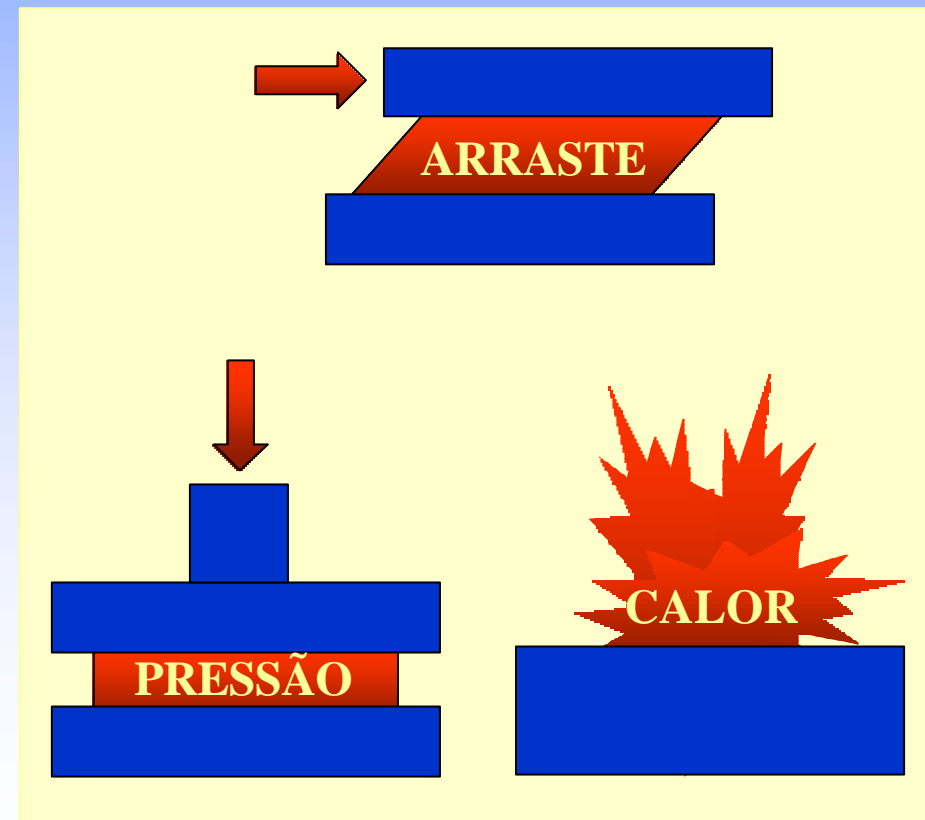
- Aquecimento.
- Cisalhamento.

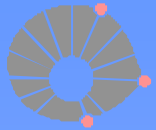


Processamento

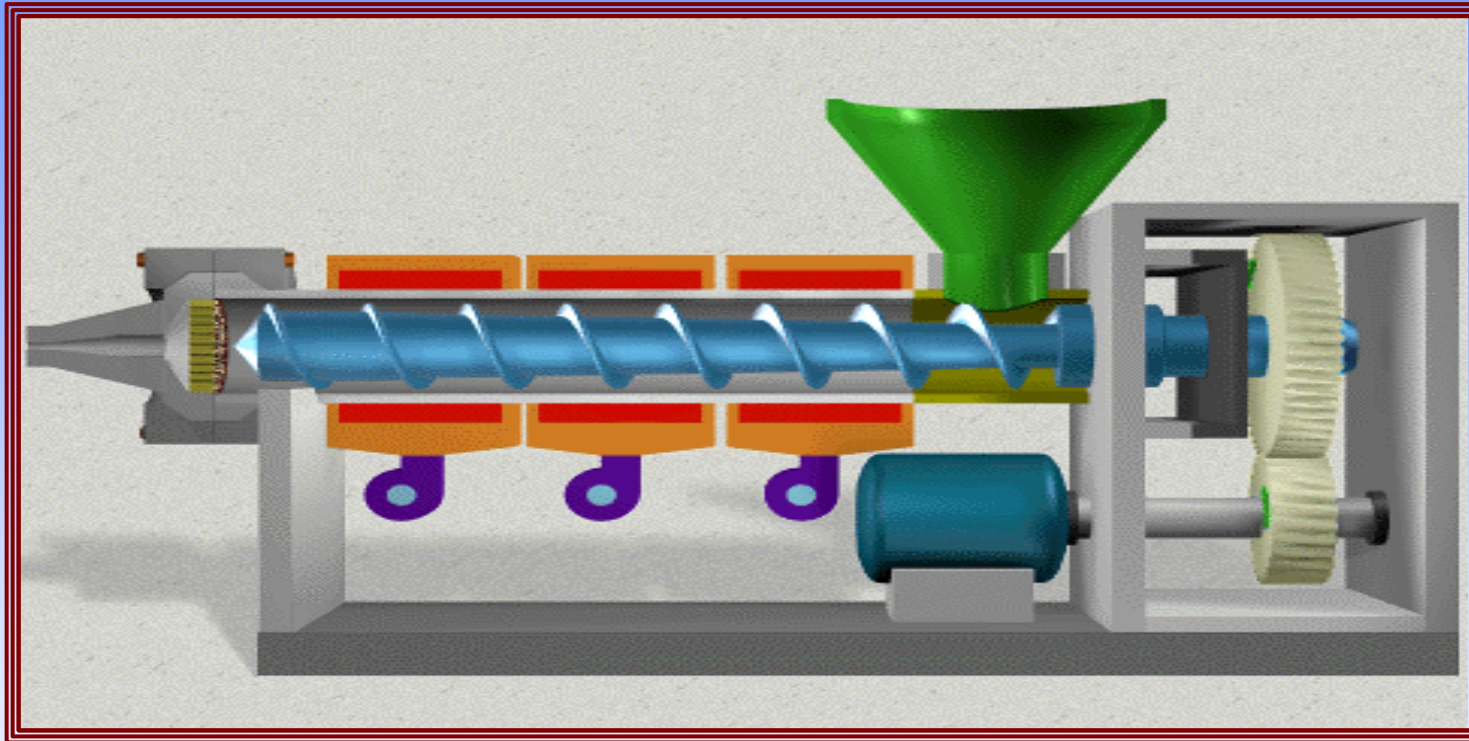
- Dar forma ao polímero...

- Extrusão
- Extrusão-sopro
- Injeção
- Calandragem
- Termoformagem

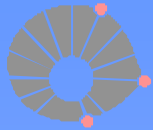




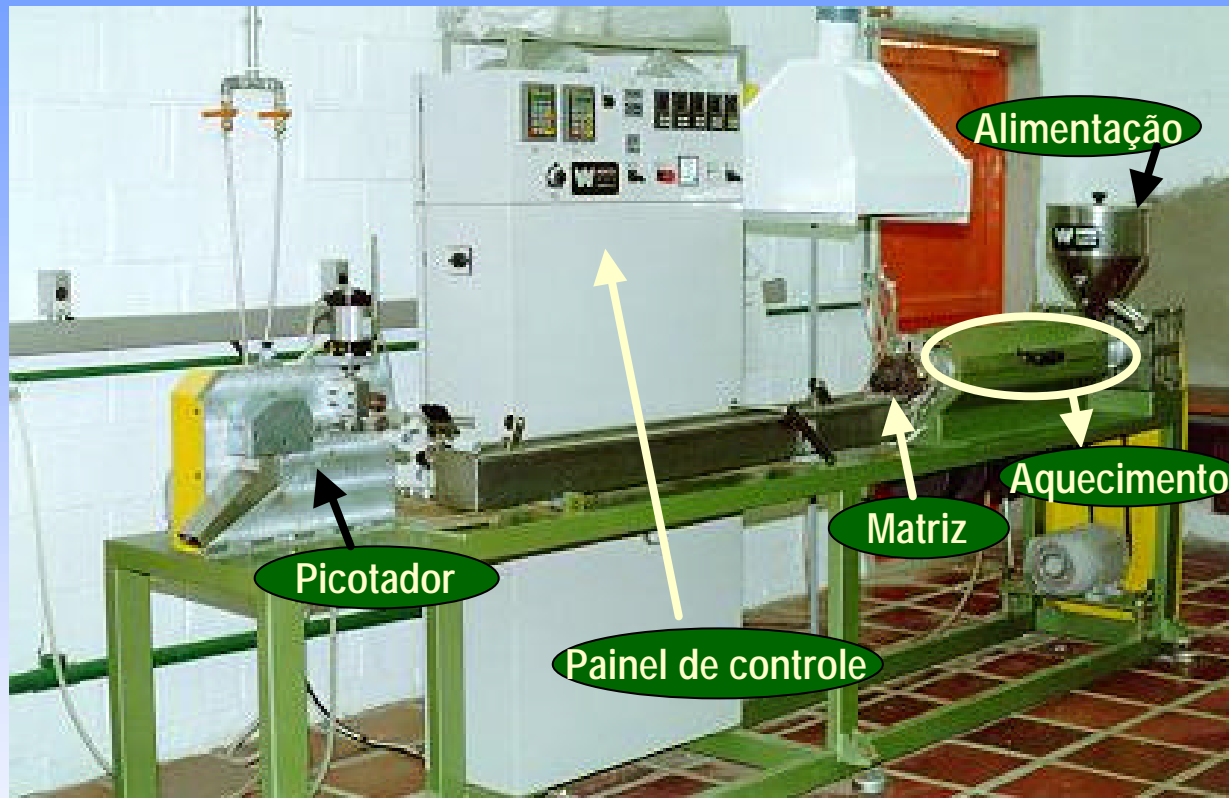
Processamento - extrusão



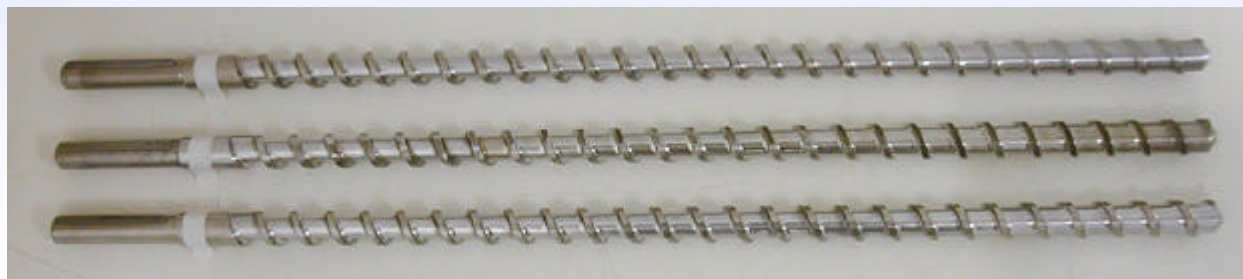
Processo contínuo tanto para a fabricação de produtos **acabados** (barras, fitas, mangueiras, tubos e perfilados) como para principalmente para **semi-manufaturados** (sofrerá novo processamento). Usado também para **formulação**.



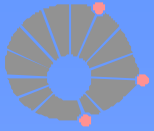
Processamento - extrusão



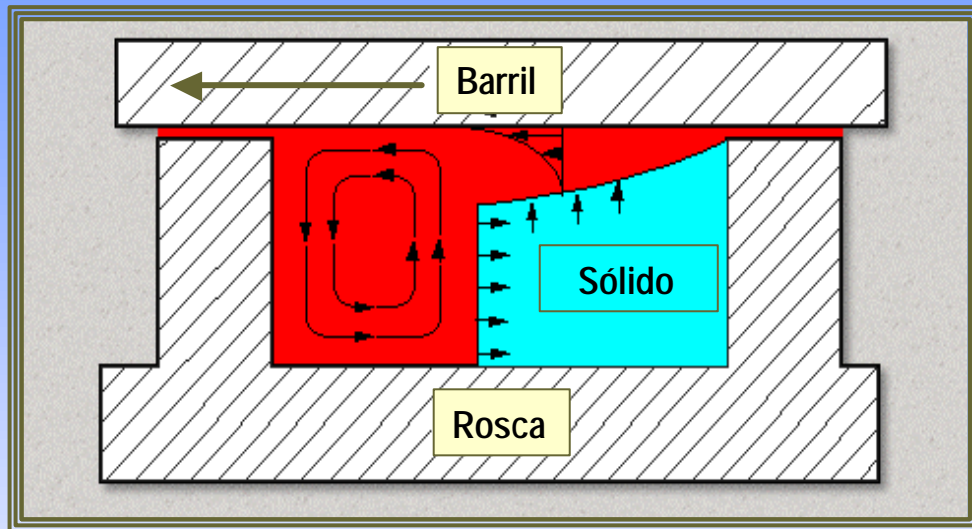
- Extrusora mono-rosca Wortex
- 5 zonas de aquecimento
- Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem



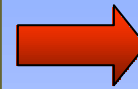
- $L/D = 32$



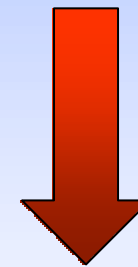
Processamento - extrusão



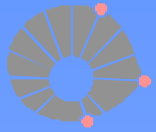
Fusão contínua do sólido



- Esforços mecânicos
- Cisalhamento
- Temperatura

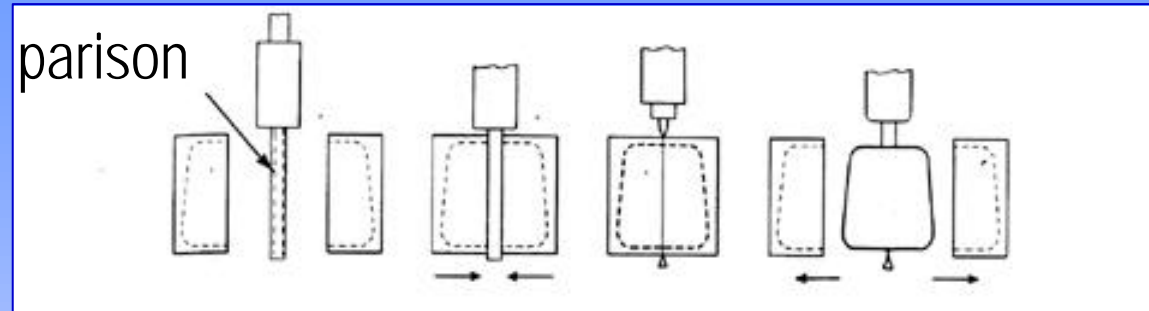


Degradação !!!

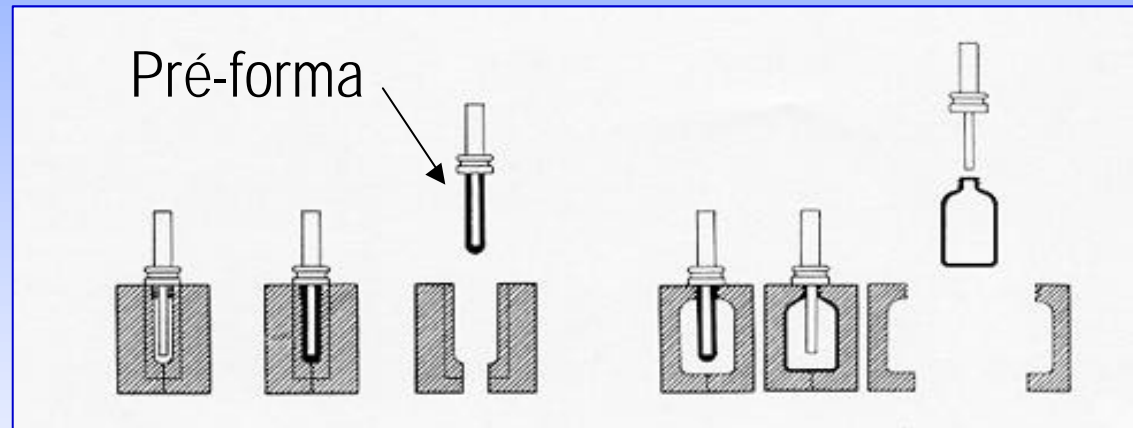


Processamento – sopro

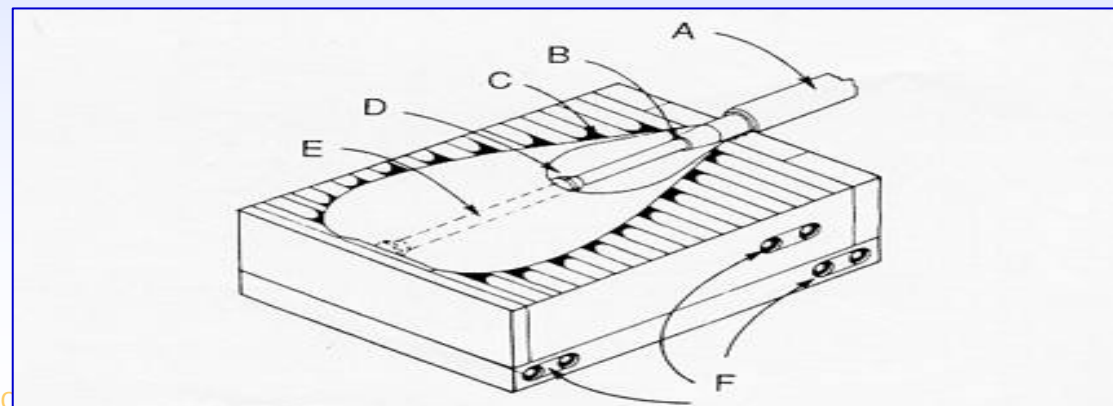
Extrusão

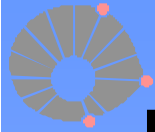


Injeção



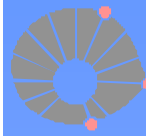
Estiramento



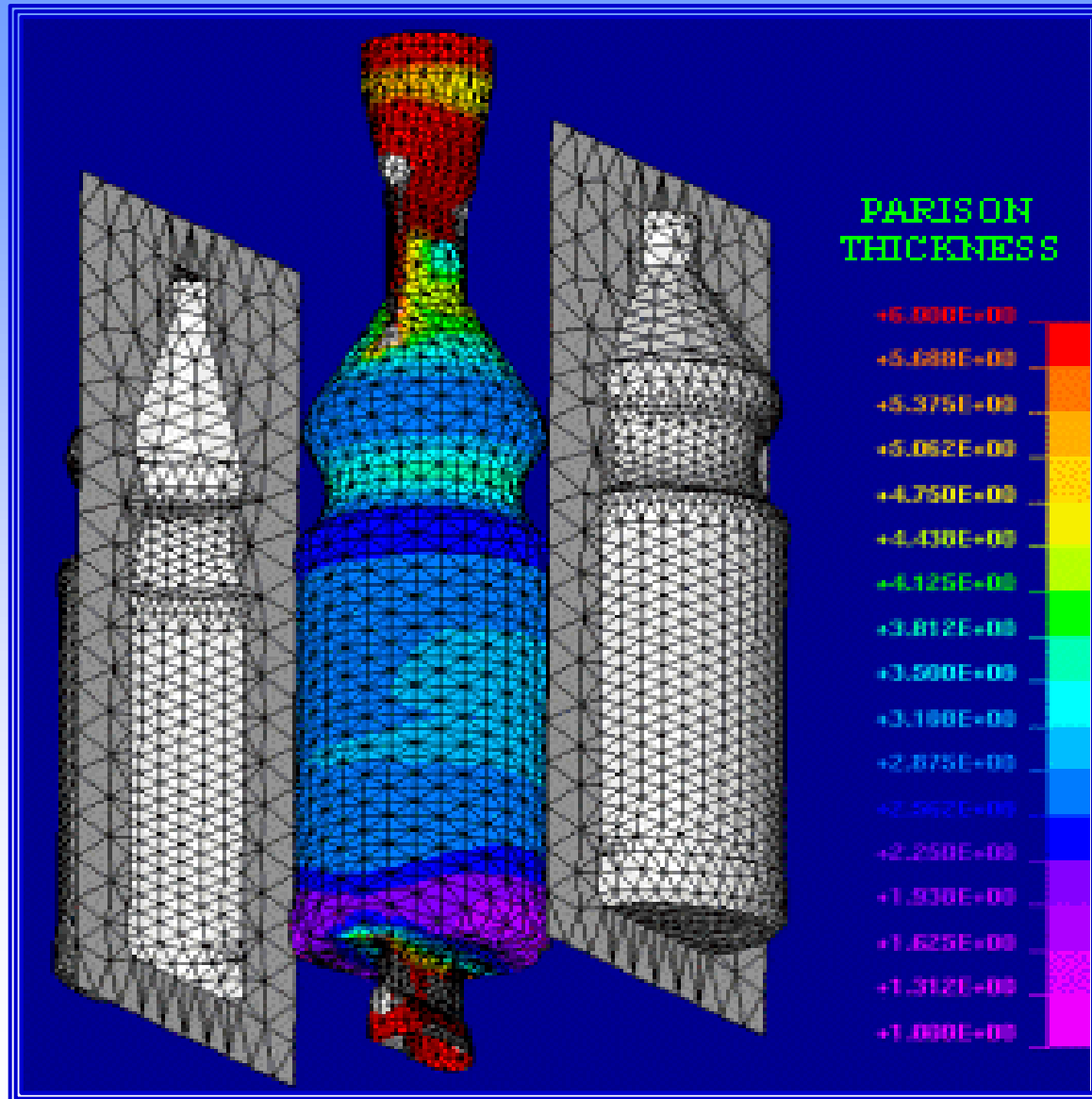


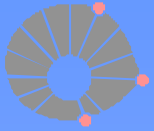
Processamento – extrusão e sopro





Processamento – extrusão e sopro

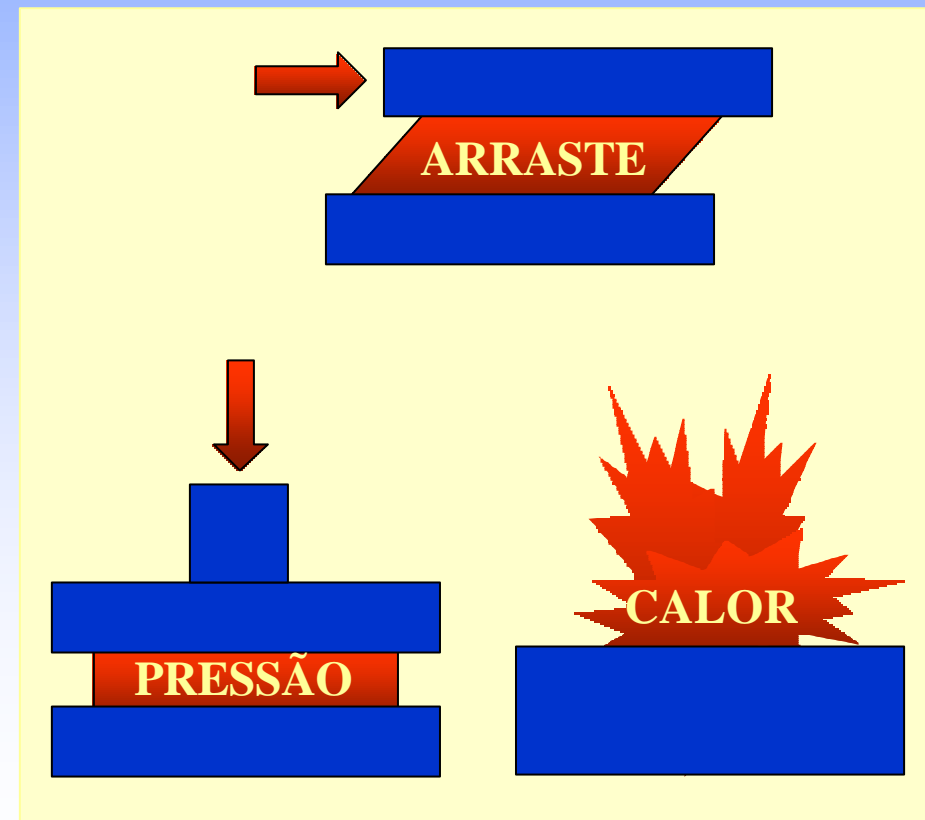


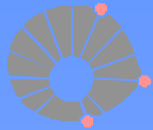


Processamento

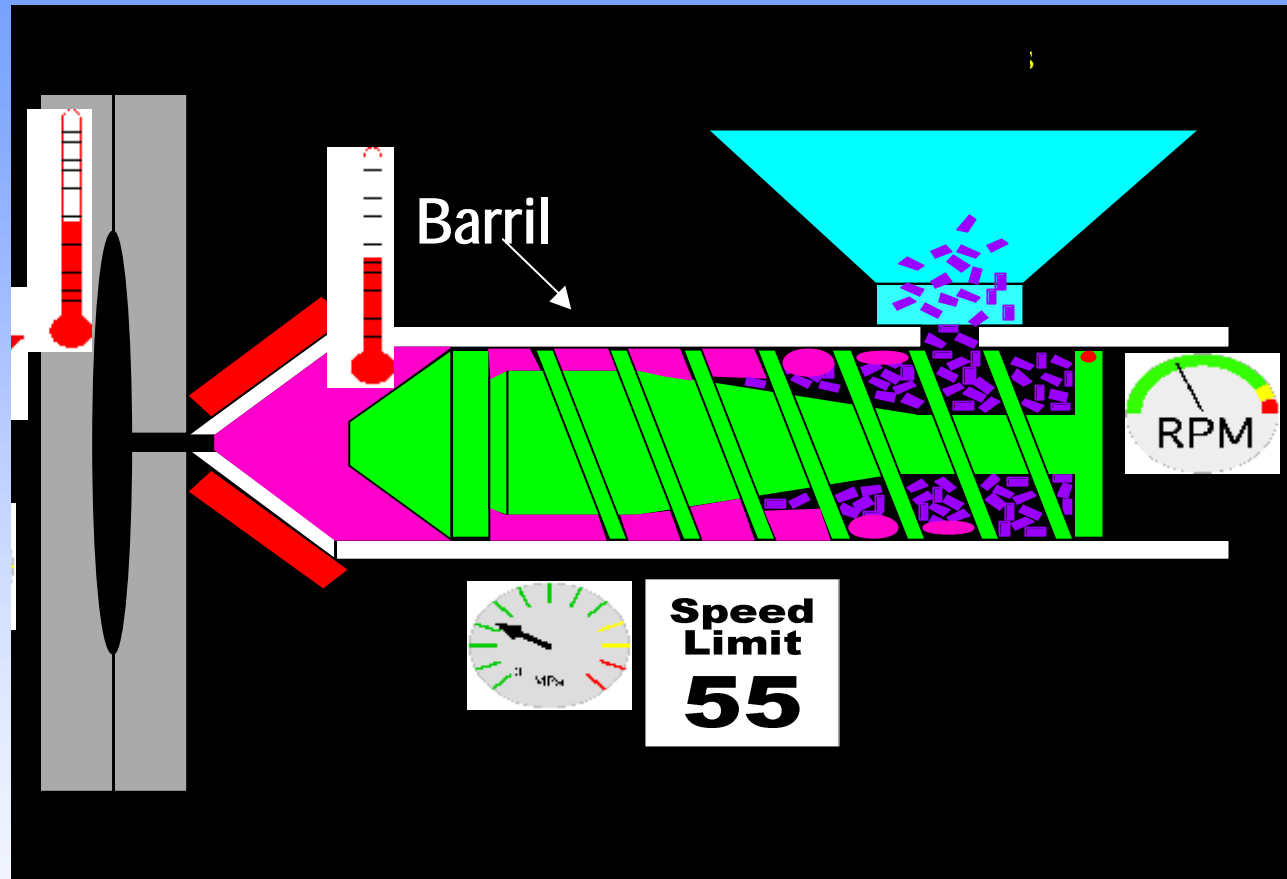
- Dar forma ao polímero...

- Extrusão
- Extrusão-sopro
- **Injeção**
- Calandragem
- Termoformagem

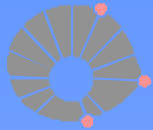




Processamento - injeção

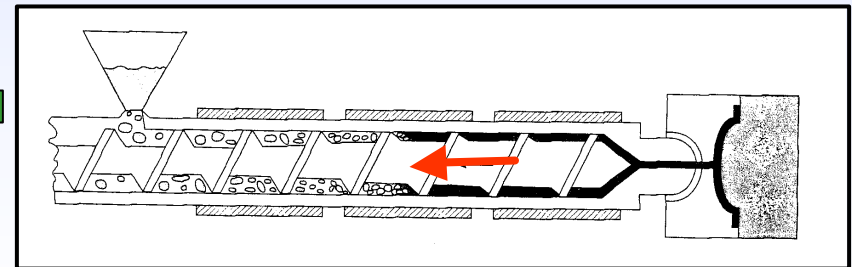
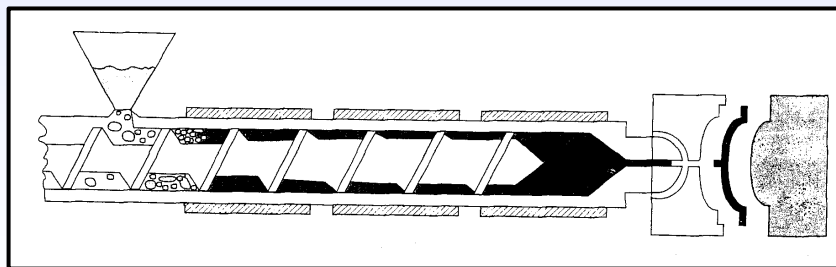
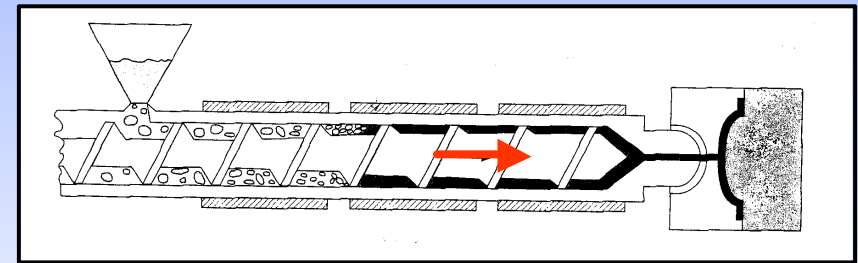
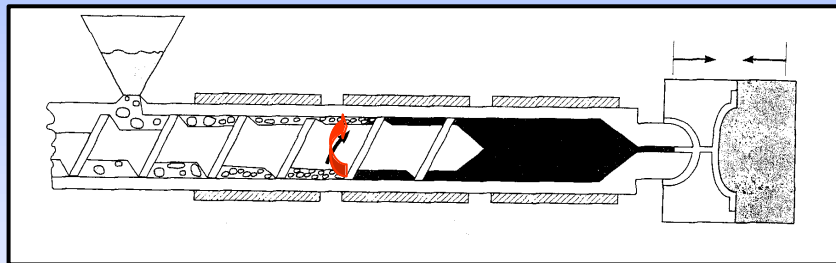


Polímero é fundido/amolecido, homogeneizado, transportado, dosado e injetado no molde.



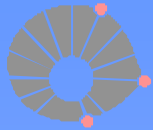
Processamento - injeção

- Processo cíclico



Estabilização e Degradação de Polímeros

Introdução

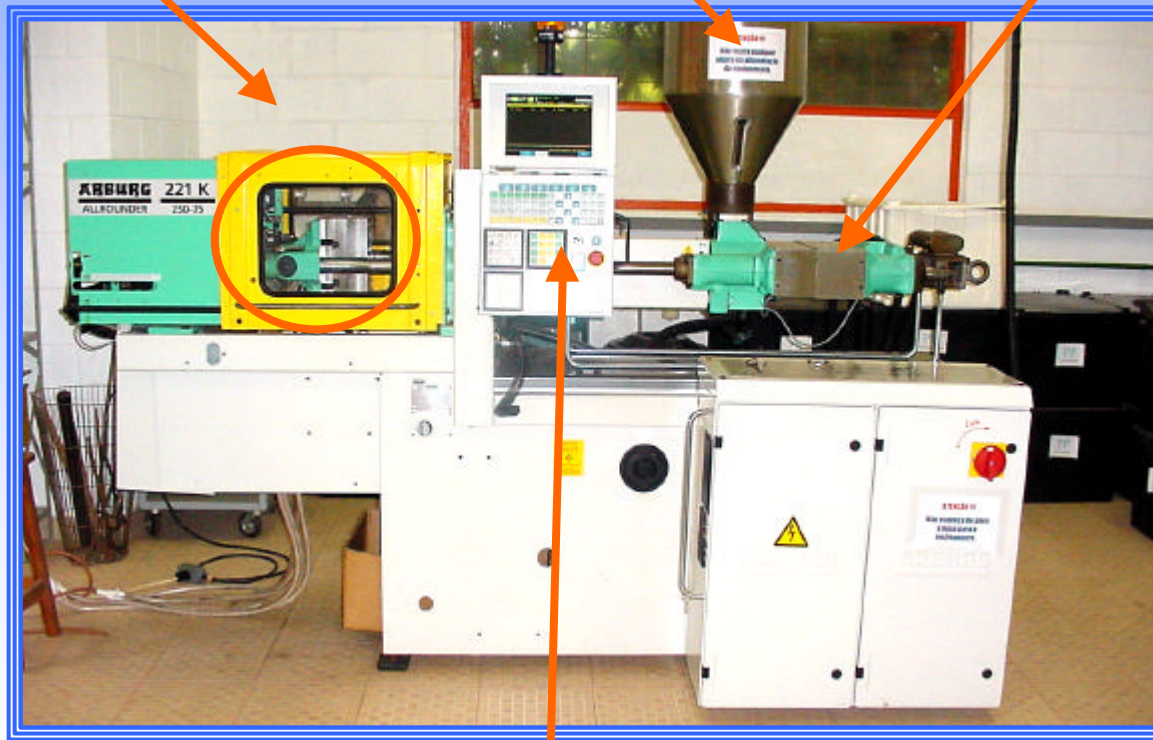


Processamento - injeção

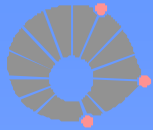
molde

Alimentação

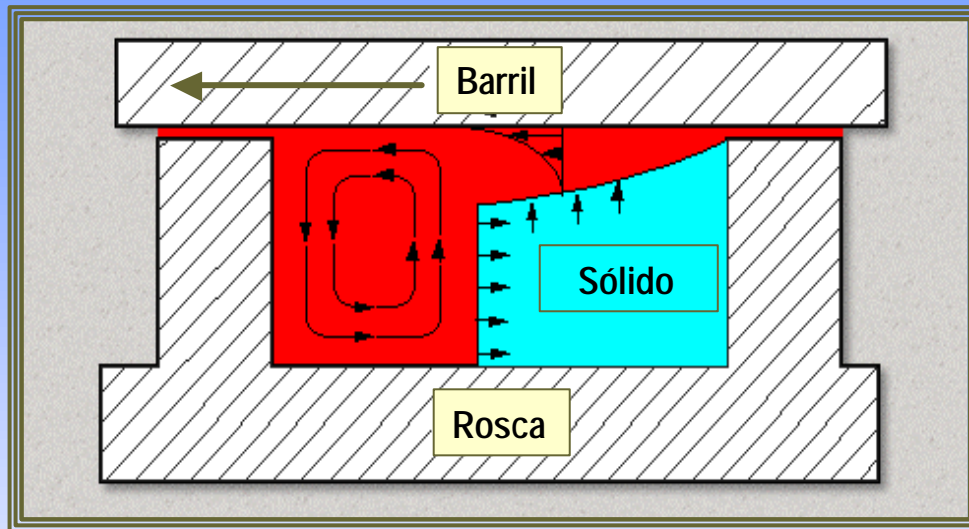
Reservatório fluido hidráulico



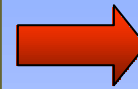
Controle de temperatura e tempo



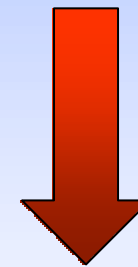
Processamento - injeção



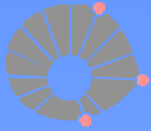
Fusão contínua do sólido



- Esforços mecânicos
- Cisalhamento
- Temperatura



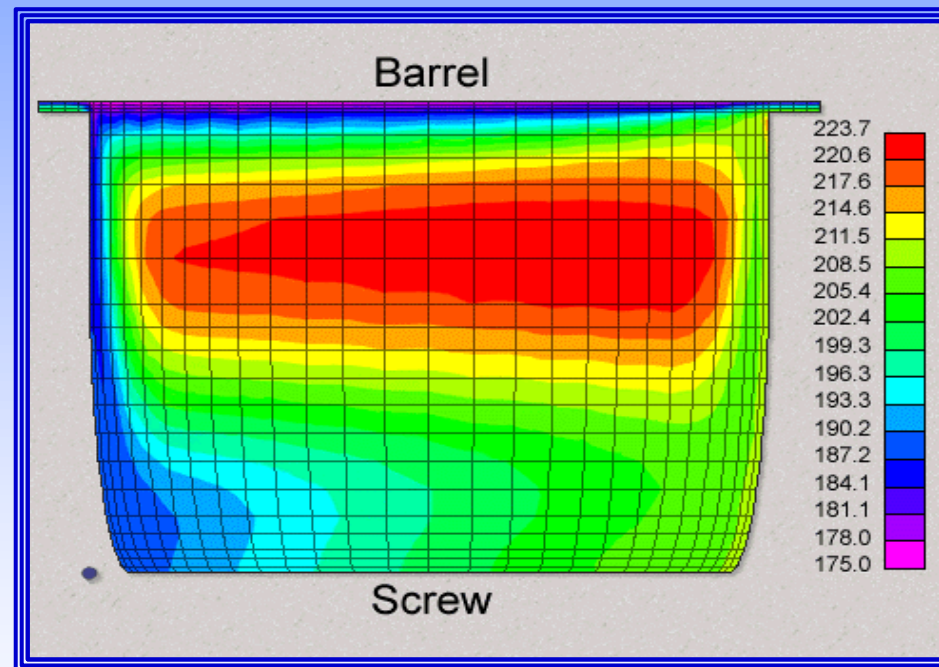
Degradação !!!



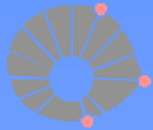
Temperatura do cilindro

Termoplásticos: baixa condutividade térmica provoca superaquecimento.

Altas temperaturas levam a degradação térmica.



Degradação térmica: quebra das cadeias macromoleculares com redução da massa molar e viscosidade do fundido ou reticulação com aumento da MM.



Conseqüência da degradação nas peças injetadas:

- a) Diminuição do MFI do moldado,
- b) Formação de cor (amarelecimento),
- c) Piora as propriedades mecânicas: resistência ao impacto.

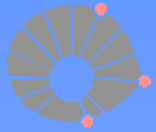
Exemplo de temperaturas do cilindro para injeção de poliamidas

PA 6 = 225 a 280 °C

PA 6.6 = 260 a 300 °C

PA 6.10 = 230 a 260 °C

PA 11 = 186 a 250 °C

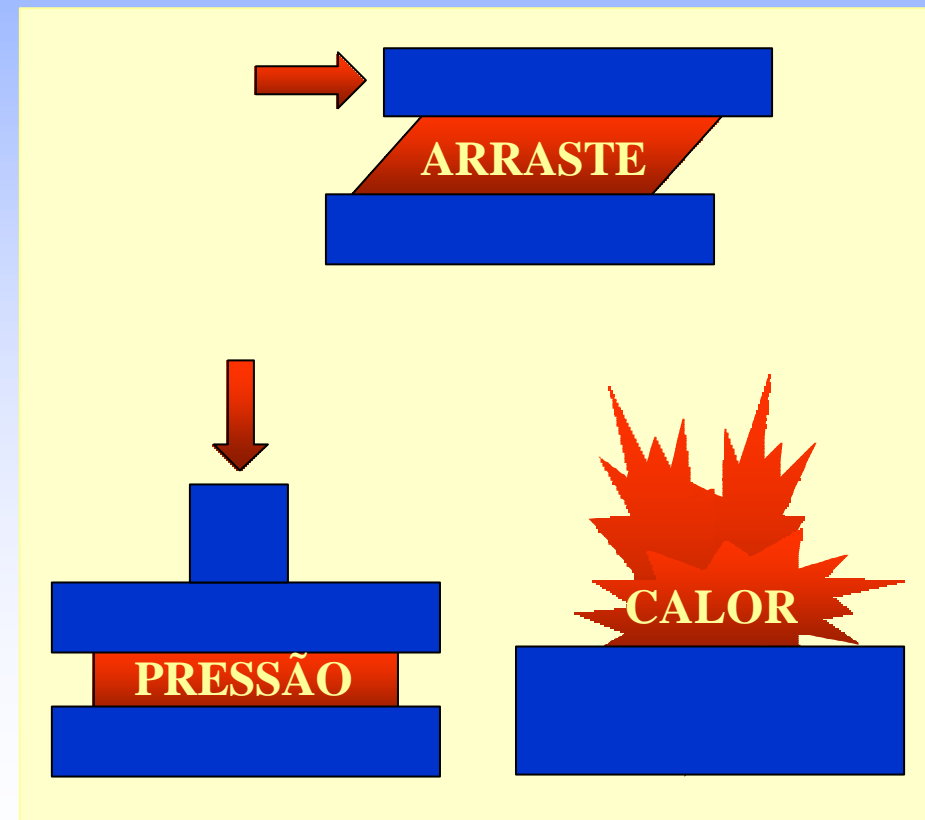


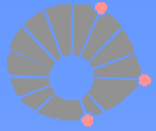
Processamento

- Dar forma ao polímero...

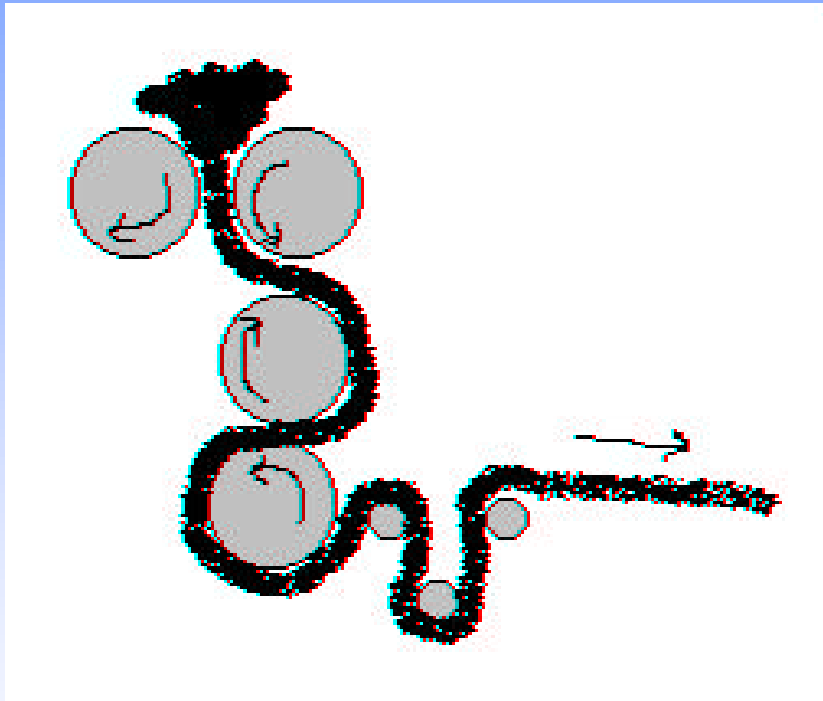


- Extrusão
- Extrusão-sopro
- Injeção
- **Calandragem**
- **Termoformagem**
- **Rotomoldagem**

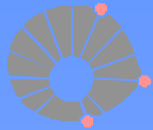




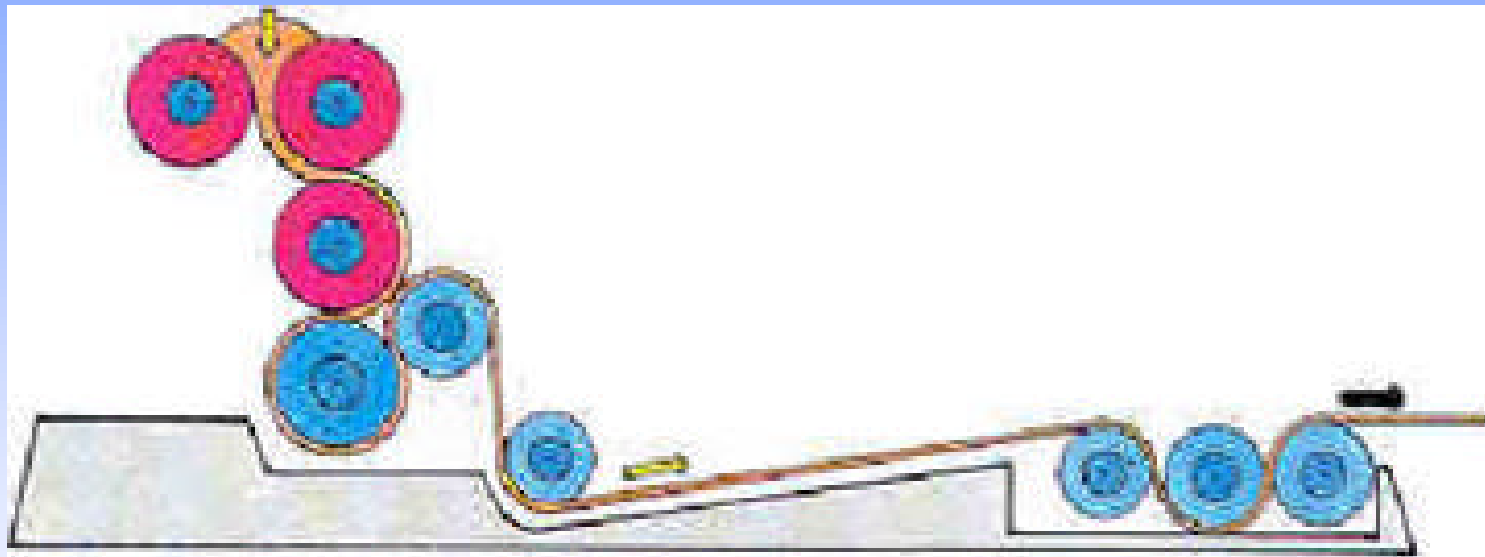
Processamento - calandragem



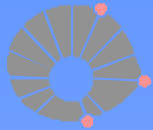
- Polímero passa por rolos aquecidos, girando a velocidades diferentes
- Pode induzir alinhamento de cadeias e aumento da cristalinidade
- Altas temperaturas podem iniciar degradação térmica do material



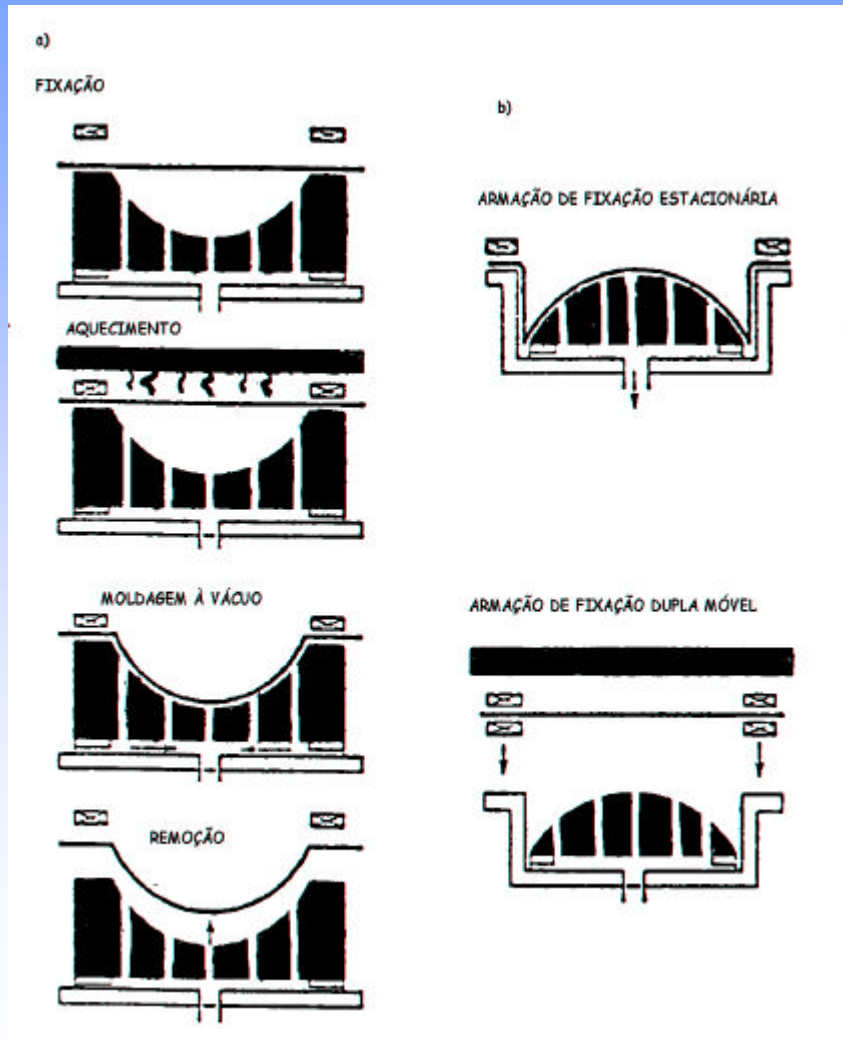
Processamento - calandragem



- Altas temperaturas podem iniciar a degradação térmica do material, portanto o tempo de residência precisa ser precisamente controlado.



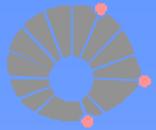
Processamento - termoformagem



- Prensagem a quente de uma chapa num molde macho ou fêmea

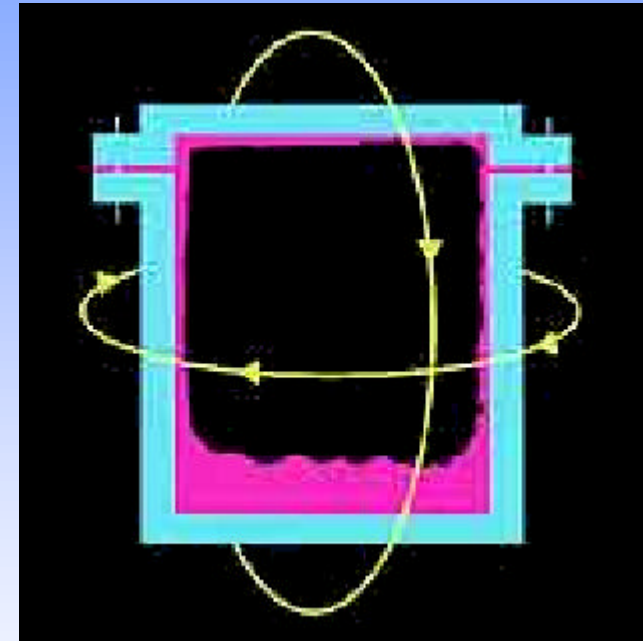
- Pode ser à vácuo ou com assistência de um molde macho

- **Degradação térmica relacionada ao tempo de residência e a temperatura.**

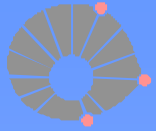


Processamento - rotomoldagem

- Temperaturas do forno de 200 a 500°C.
- Velocidades de operação de 1 a 25 rpm.
- Métodos de aquecimento:
 - Aquecimento por chama.
 - Circulação de ar aquecido.
 - Aquecimento por óleo.

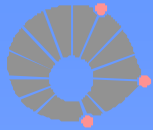


Degradação térmica relacionada ao tempo de residência e a temperatura



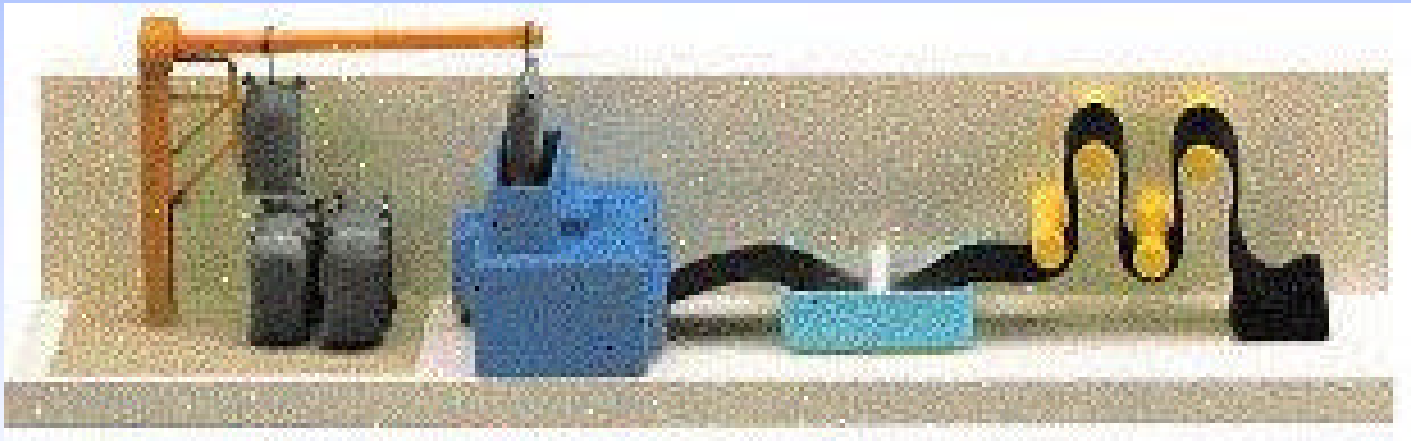
Processamento - elastômeros

- Sequência típica:
 - Mastigação (*per si* um processo de degradação/oxidação);
 - Mistura de aditivos em moinho;
 - Homogeneização em moinho aberto de rolos;
 - Reticulação ou vulcanização.

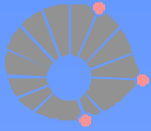


Processamento - elastômeros

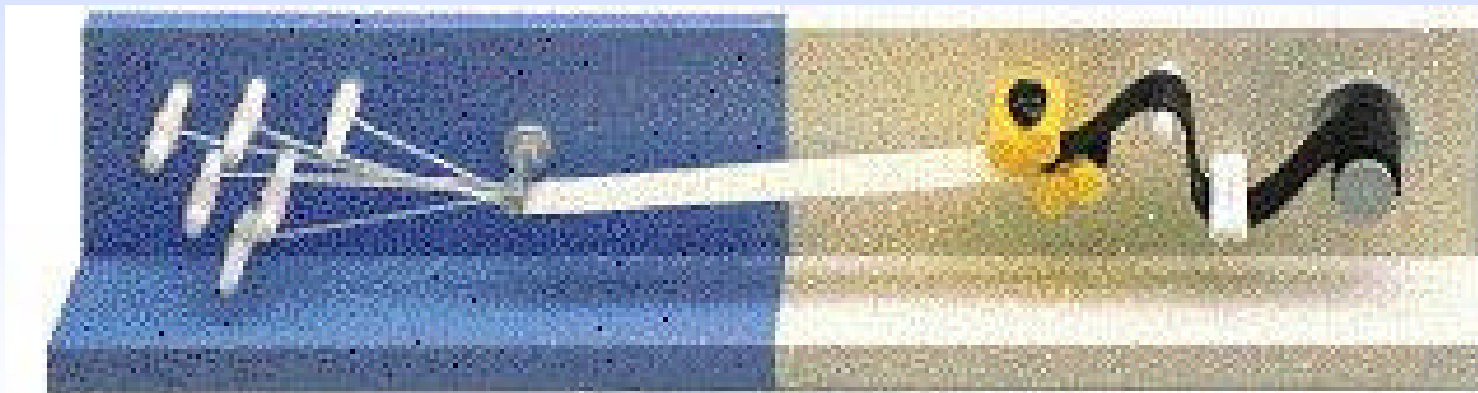
1- Mistura; A operação de mistura pode usar diferentes tipos de borrachas, natural e/ou sintética, misturadas em um misturador interno com negro de fumo e outros componentes para atender a formulação do composto. Esta mistura é chamada de "master batch".

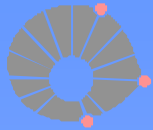


<http://www.bridgestone-eu.com/english/bs/construction>



2- A calandragem é o processo no qual um tecido de poliéster, nylon ou aço é recoberto com um filme de borracha de ambos os lados.

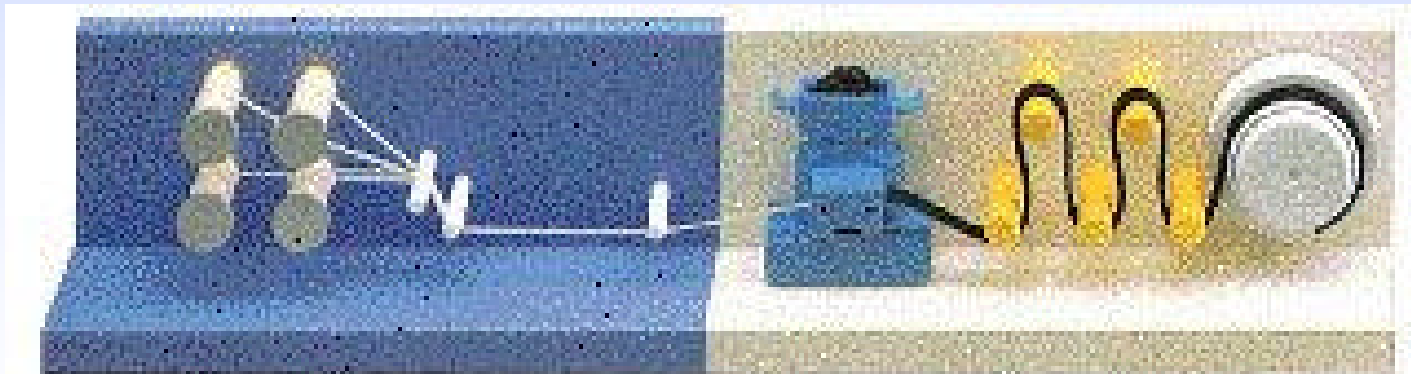




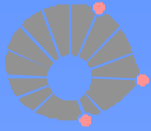
3- Extrusão- A banda de rodagem, e as laterais (dois compostos diferentes de borracha) são formados em formatos específicos através de extrusão. A produção é contínua e as mantas são resfriadas e cortadas no tamanho adequado.



4- Preparação da carcaça- A parte principal do pneu, a carcaça; o seu núcleo é formado pela colocação de mantas de aço que são envolvidas em borracha igual à da carcaça. O número de lonas de aço depende do tamanho e do tipo de pneu.



<http://www.bridgestone-eu.com/english/bs/construction>

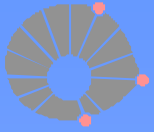


5- Montagem

1 : Colocação do liner interno (carcaça), banda de rodagem e laterais no rolo de montagem; posicionamento da armação; dobra automática da armação em torno da carcaça; laterais são colocadas em posição.

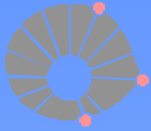
2 : dar forma ao pneu com pressão de ar; colocação das cintas; a "cap ply" e a banda de rodagem. O processo resulta em um pneu cru, "green" tyre.





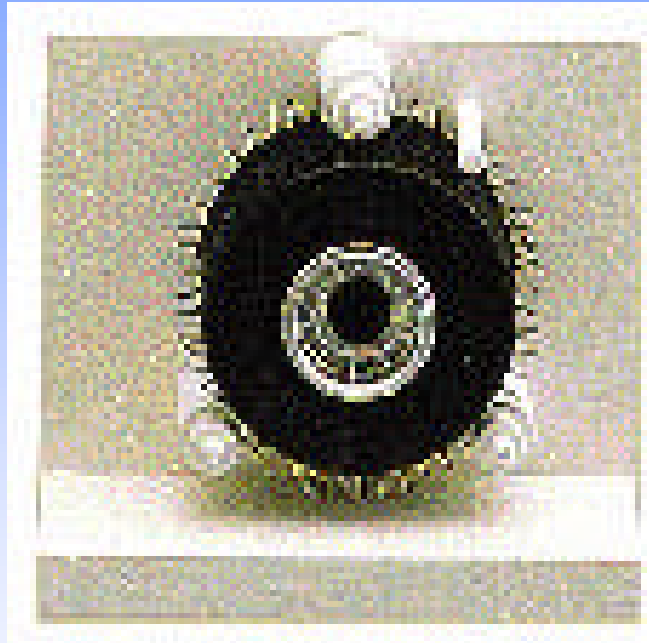
6- Vulcanização: O pneu cru é colocado em um molde em uma prensa de cura e curado por um tempo pré-determinado (tipicamente 10 a 15 min) a uma pressão e temperatura determinadas. O pneu é ejetado do molde tendo chegado ao seu tamanho, formato e desenho de banda de rodagem finais.



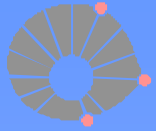


6- Trimming, retirada das rebarbas

Remoção do excesso de borracha resultante do processo de cura.

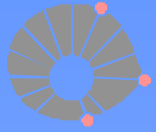


<http://www.bridgestone-eu.com/english/bs/construction>



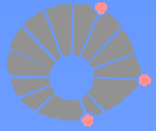
Conclusão parcial

- Estabilidade e suscetibilidade do polímero ao envelhecimento dependem do tipo do polímero e de sua forma de polimerização.
- Durante o processamento o polímero poderá se degradar ou gerar grupos químicos que iniciarão ou irão acelerar os processos de degradação.



Discussão

- ✍ O que é degradação, do ponto de vista de materiais poliméricos?
- ✍ O que é estabilização, do mesmo ponto de vista?
- ✍ Quais as características de um homopolímero que irão afetar a sua estabilidade?
- ✍ E no caso dos copolímeros?
- ✍ E nas blendas, como isso se reflete?
- ✍ Como o processamento afeta a estabilidade do produto final?
- ✍ Como é a questão da degradação e estabilização em termos de mercado?



Cenas do próximo capítulo

- E depois de processado, o que afetará a estabilidade e suscetibilidade do polímero ao envelhecimento ?
- Quais os processos químicos irão causar alteração nas suas propriedades durante o uso ? Como eles se iniciam?
- O que poderemos fazer para evitar, ou minimizar a degradação?