

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO**

CURSO: ENGENHARIA DE MATERIAIS

JONAS SOARES ROLIM

POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

**SÃO PAULO
2008**

JONAS SOARES ROLIM

POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

Trabalho apresentado como exigência parcial para obtenção da graduação no Curso de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, realizado sob a orientação do Prof. HELIO WIEBECK

SÃO PAULO
2008

JONAS SOARES ROLIM

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	4
CARACTERÍSTICAS	5
POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO	10
I. POLICETONAS	10
II. POLISULFONAS	16
III. POLIURETANO	19
IV. POLIIMIDAS	24
V. POLÍMEROS LÍQUIDOS CRISTALINOS	29
CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
Tabela 1: Propriedades mecânicas da policetona	11
Tabela 2: Propriedades térmicas da policetona	11
Tabela 3: Propriedades físicas e elétricas da policetona	11
Tabela 4: Propriedades de processamento da policetona	12
Tabela 5: Propriedades da polisulfona	18
Tabela 6: Propriedades do poliuretano	23
Tabela 7: Propriedades da poliimida	28

Introdução

No final da década de 70, começaram a surgir os plásticos de engenharia de uso especial, ou plásticos de alto desempenho, cujas estruturas foram planejadas de modo a apresentar, em grau superlativo, as propriedades dos plásticos de engenharia de uso geral, além de algumas características adicionais, de grande importância tecnológica. Desses plásticos, os mais importantes, já industrializados, estão apresentados em quadros, contendo informações sobre sua denominação, estrutura química, principais características, propriedades mais relevantes e aplicações mais visadas. São eles: poliuretano, polímeros líquido-cristalinos, poliimidas, policetonas, polisulfonas.

Características

Correlacionando-se a estrutura molecular desses plásticos com o seu conjunto de características especiais, pode-se observar que, em todos os casos, apresentam:

- **Termoplasticidade**

De fato, todas as estruturas são lineares, são reticuladas e, portanto, os produtos são suscetíveis de moldagem pelos processos usuais da indústria de materiais plásticos.

- **Grande resistência mecânica**

A alta rigidez, o elevado módulo, a notável resistência tênsil, e a grande dureza desses materiais, ao lado de sua deformação por tração ou compressão muito pequena, decorrem da estrutura aromática pouco flexível. Todas as cadeias macromoleculares são formadas por anéis aromáticos ligados por um ou dois átomos em grupos não parafínicos, sem ramificações pendentes na cadeia principal. Essa condição acarreta destruição difícil da ordenação macromolecular e, por essa razão, responde por propriedades mecânicas em alto grau. As ramificações afastariam as macromoléculas umas das outras e, assim, diminuiriam a sua interação, reduzindo a resistência mecânica.

- **Resistência a temperaturas elevadas**

A resistência térmica está associada a estruturas aromáticas como parte integrante da longa cadeia polimérica.

A estabilidade à degradação de um polímero pelo calor é fundamentalmente relacionada à energia de ligação dos átomos que formam a cadeia polimérica. Assim, a ligação C-C em anéis aromáticos exige uma energia de 520kJ/mol para a sua ruptura, que é muito mais elevada do que a energia requerida pela ligação C-C alifática, de 335 kJ/mol. Esse é um dos

fatores que tornam os polímeros de engenharia de alto desempenho tão superiores às poliolefinas e outros polímeros vinílicos, quanto à prolongada resistência a temperaturas elevadas. Mesmo quando a cadeia macromolecular é parafínica, a resistência à degradação pelo calor pode ser melhorada, pela substituição de átomos de hidrogênio (energia de ligação C-H: 410 kJ/mol) por átomos de flúor (energia de ligação C-F: 500 kJ/mol), ou reduzida, se o substituinte for o cloro (energia de ligação C-Cl: 340 KJ/mol). No entanto, os átomos de H, F e Cl são monovalentes e não geram cadeias poliméricas.

Por aquecimento ao ar, os anéis aromáticos da cadeia tendem a sofrer condensações, formando macromoléculas cada vez mais compactadas e estáveis ao calor. A estrutura de carbono condensada ao máximo é encontrada no grafite, que é uma forma alotrópica do carbono, com cristais lamelares, anisométricos, cuja elevada resistência à degradação térmica é bem conhecida e aplicada industrialmente na confecção de cadinhos e moldes metalúrgicos.

- **Propriedades mecânicas mantidas em larga faixa de temperatura**

A difícil destruição da ordem da macromolecular, apesar da elevação de temperatura, permite a manutenção das propriedades mecânicas, o que é uma característica muito importante, exigida em materiais especiais, de alto desempenho. Essa propriedade é encontrada quando as cadeias são formadas por anéis aromáticos, ligados por um ou dois átomos, em grupos não parafínicos, de pouca flexibilidade.

- **Resistência às intempéries e à oxidação**

A inexistência de insaturação nos segmentos que ligam os anéis aromáticos para formar as cadeias macromoleculares dos polímeros de alto desempenho, bem como a ausência de carbono terciário nesses segmentos acarretam uma grande resistência desses materiais às intempéries e à oxidação.

- **Autorretardamento da chama e pouca fumaça**

O elevado percentual de estruturas aromáticas nas macromoléculas, que confere resistência a temperaturas elevadas aos polímeros de alto desempenho, associado à ausência de cadeias parafínicas garantem o retardamento da chama. Há evolução de pouca fumaça durante a queima, e tendência à formação de resíduo negro, grafítico, de difícil combustão. Os plásticos que contêm agrupamentos éster ou cetona tendem a liberar vapores de dióxido de carbono, os quais abafam a chama, extinguindo-a.

- **Resistência a solventes e reagentes**

O tipo de estrutura química encontrado nos polímeros de alto desempenho responde pela grande resistência a reagentes e a solventes, tal como ocorre com os polímeros de engenharia de uso geral.

- **Boa estabilidade dimensional**

A estabilidade dimensional está relacionada à rigidez permanente do material, que não deve apresentar escoamento significativo. A dilatação, ou encolhimento, da peça prejudica o desempenho em muitos casos. O polímero deve ter elevada temperatura de transição vítrea e alta cristalinidade. Sua estrutura química não deve favorecer a absorção de umidade ambiental, que faz variar o volume da peça; deve ser resistente à degradação térmica e à química, as quais também causam a modificação do volume.

Os átomos ou grupos que ligam esses anéis para formar a cadeia macromolecular, como átomos de oxigênio, de enxofre ou grupos carbonila, têm importância fundamental nas propriedades e nas características de processamento. A distorção ao calor depende da mobilidade da cadeia polimérica. A presença de anéis rígidos aromáticos ou heterocíclicos volumosos prejudica essa mobilidade e aumenta a temperatura de amolecimento, porque dificulta ou impede o deslizamento das cadeias, umas sobre as outras, e também restringe a rotação livre dessas cadeias em torno de

seu eixo. Esse mesmo efeito é ainda causado por áreas cristalinas. Além disso, nos materiais cristalinos, anisométricos, poderá ocorrer o empenamento da peça por mudar de dimensões conforme a orientação das macromoléculas na fase cristalina, o que não ocorre na fase amorfa.

Todas essas características estruturais são extremamente importantes para a estabilidade ao calor por tempos prolongados, porém reduzem a processabilidade. Para desempenho de alta responsabilidade, o material não deve conter plastificantes ou outros aditivos voláteis, os quais podem ser gradualmente removidos da peça durante o uso.

- **Resistência às radiações eletromagnéticas**

Os polímeros que apresentam estruturas sem conjugação (isto é, sem alternância de ligações químicas instauradas), ou com pouca conjugação, não absorvem radiações do espectro eletromagnético na região do visível, e o polímero é incolor. Se há oxidação da molécula, durante o processamento ou sob a ação dos raios ultravioletas solares, o produto se torna amarelado; conforme o grau de oxidação, resulta trechos conjugados que causam o escurecimento do produto, em maior ou menor grau.

Quando os polímeros são muito cristalinos, o material se torna opaco, pelas difrações sucessivas que o raio da luz sofre ao atravessar as diversas regiões ordenadas do material. Quando o polímero é predominantemente amorfo, o material é transparente.

- **Resistência à abrasão**

O termo abrasão refere-se comumente a um processo de desgaste em que a remoção de material de uma superfície ocorre durante o seu deslocamento contra partículas ou protuberâncias rígidas. Em polímeros rígidos, a resistência à abrasão pode ser associada à reticulação molecular do material, através de ligações químicas covalentes (ligações cruzadas), ou à existência de ligações físico-químicas fortes, como pontes de hidrogênio, ou de

outras interações moleculares, e é mais pronunciada em polímeros termorrígidos e polímeros termoplásticos altamente cristalinos.

- **Baixo coeficiente de expansão térmica**

O baixo coeficiente de expansão térmica, isto é, maior resistência a expandir a organização macromolecular, é encontrado nos polímeros de alta cristalinidade, onde ocorre também a anisometria nas propriedades. Os valores determinados para a avaliação dessas características variam conforme a direção em que é feita a medida. Quando os polímeros não amorfo apresentam isometria, os valores são os mesmos, qualquer que seja a direção da medida.

Um interessante conjunto de propriedades é encontrado nos polímeros líquido-cristalinos, que apresentam excepcional resistência mecânica e química quando sólidos e mostram, no estado fundido ou dissolvido, uma certa ordenação molecular. Durante o processo de moldagem, assumem uma estrutura cristalina, contínua, auto-reforçadora, completamente diferente da estrutura cristalina lamelar, descontínua, encontrada nos demais polímeros de alta cristalinidade.

O tipo de ordenação macromolecular pode variar conforme o solvente neste caso, o material líquido-cristalino é denominado *liotrópico*-ou a temperatura-designado termotrópico.

Todos os plásticos de alto desempenho são opacos, com exceção apenas das poli-sulfonas e dos poliarilatos, que são transparentes, devido à sua estrutura predominantemente amorfa.

POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

I - Policetonas

As policetonas são um grupo de resinas termoplásticas. Seus produtos mais conhecidos no mercado são a polietercetona (PEK), a polieteretercetona (PEEK), a polietercetonaacetona (PEKK) e a polietercetonaetercetonaacetona (PEKEKK).

As policetonas possuem excepcional resistência a altas temperaturas (acima de 260°C), excepcional resistência química, excelentes propriedades mecânicas e alta resistência ao desgaste. Oferecem uma grande faixa de variedades de opções custo/desempenho(WIEBECK; HARADA, 2005).

As resinas policetonas estão disponíveis em resinas naturais e vítreas ou com fibras de carbono ou com cargas minerais.

Cadeia da policetona:

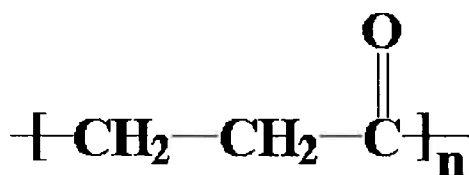


Figura 1: policetona

Uma característica da estrutura da policetona são os grupos carbonila. Esses grupos são muito polares. Isto porque o oxigênio é eletronegativo e arrasta os elétrons para fora do átomo de carbono. Então o oxigênio tem uma carga um pouco mais positiva e o carbono, uma carga um pouco mais negativa. Os grupos carbonila polares são atraídos uns aos outros com uma força muito grande. Essa atração é tão grande que a temperatura de fusão da policetona é acima de 255°C.

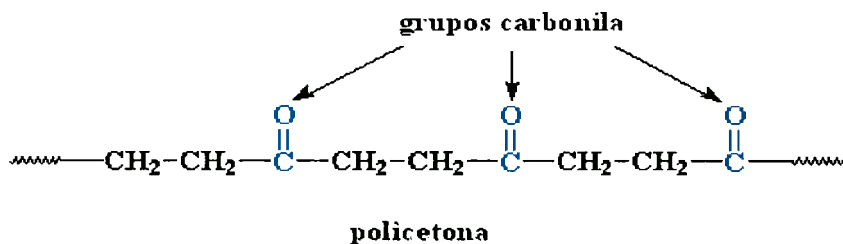


Figura 2: grupos carbonila

Propriedades Mecânicas			ASTM
Módulo de elasticidade (MPa)	1587		D638
Módulo de flexão (MPa)	1587	23 °C	D790
Tensão (MPa)	60	Escoamento	D638
Tração (MPa)	55	Ruptura	D638
Resistência – flexão (MPa)	55		D790
Elongação (%)	7300		D638
Dureza	105	Rockwel	D638
	75	Shore D	D638

Tabela 1: Propriedades mecânicas da policetona

Propriedades Térmicas			ASTM
Coeficiente de expansão térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	100		D696
Temperatura de deflexão térmica ($^{\circ}\text{C}$)	210	0,46 MPa	D648
	105	1,82 MPa	D648

Tabela 2: Propriedades térmicas da policetona

Propriedades físicas e elétricas			ASTM
Densidade (g/cm^3)	1,24		D792
Absorção de água (% aumento de peso)	2,1 (sat)		D570
	0,4 (24h)		D570
Resistência dielétrica (V/mil)	320		D149

Tabela 3: Propriedades físicas e elétricas da policetona

Propriedades de processamento		ASTM
Índice de fluidez (g/10 min)	6	D1238
Temperatura de fusão (°C)	220	
Temperatura de processo – injeção (°C)	249 - 266	
Taxa de compressão	2,5 – 3	
Encolhimento linear (cm/cm)	320	D955

Tabela 4: Propriedades de processamento da policetona

PEEK (Polieteretercetona)

O PEEK é obtido por uma reação de substituição nucleofílica, em que um aromático dihalogenado reage com bisfenolato. O sal é formado *in situ* pela adição de bisfenol e carbonato ou hidróxido de um metal alcalino.

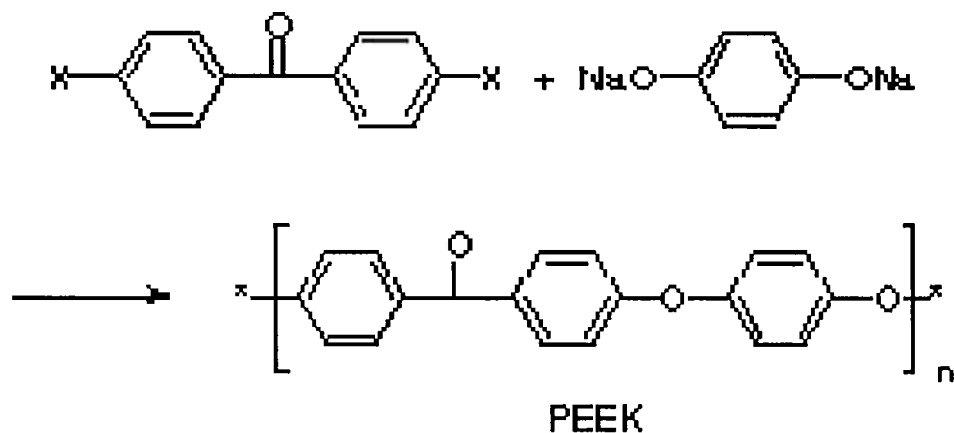


Figura 3: polimerização do PEEK

Características

- $T_g = 143^\circ\text{C}$;
- $T_m = 345^\circ\text{C}$;
- Excelente resistência mecânica;
- Boa resistência à degradação térmica (*termicamente estável*);

- Boa resistência a compostos alcalinos, halogenados, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, graxas, óleos, ácido fosfórico e umidade;
- Boa resistência a radiações gama (*elementos radioativos*);
- É biocompatível;
- Baixa flamabilidade e pouca geração de fumaça;
- Alta ductibilidade;
- Baixa resistência aos ácidos concentrados sulfúrico, nítrico, clorídrico, bromídrico e fluorídrico;
- Alto custo.

Aplicações

- Rolamentos, bombas, compressores e cabos de isolamento;
- É uma das poucas matérias plásticas compatível com aplicações de ultra-alto vácuo;
- Implantes médicos (reforçado com fibra de carbono);
- Estruturas aeroespaciais em substituição ao Al (*elevada relação resistência x peso*);
- Circuitos eletrônicos (*grande faixa de T*);
- Revestimento de fios para aplicações nucleares (*radiação gama*);
- Equipamentos militares;
- Poços de petróleo (*baixa flamabilidade*).

PEK (Polietercetona)

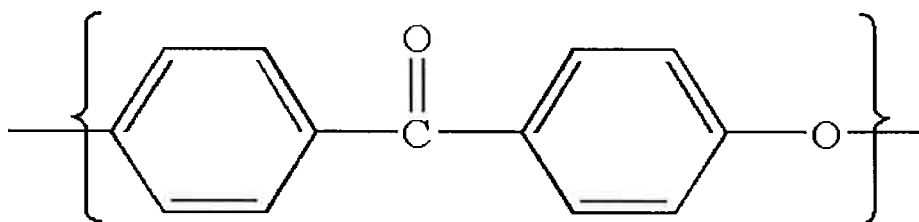


Figura 4: PEK

Características

- $T_g = 165^{\circ}\text{C}$ (22°C maior T_g PEEK);
- $T_m = 375^{\circ}\text{C}$;
- Propriedades semelhantes, porém, superiores quando comparado ao PEEK;
- Excelente resistência mecânica;
- Excelentes propriedades dielétricas;
- Boa resistência química e a radiações;
- Termicamente estável;
- Maior custo em relação ao PEEK.

PEKK (Polietercetonacetona)

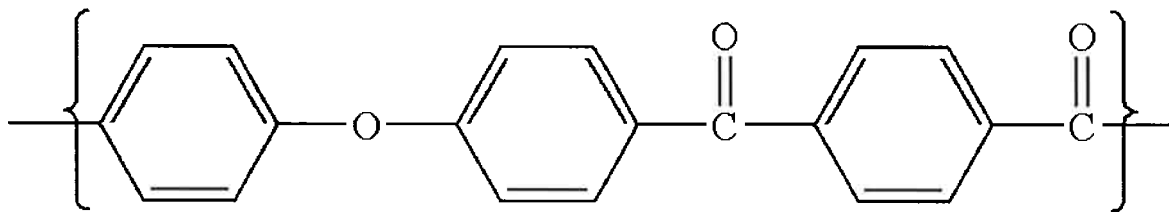


Figura 5: PEKK

Características

- $T_g = 155^{\circ}\text{C}$;
- $T_m = 305^{\circ}\text{C}$;
- Boas propriedades termo-mecânicas;
- Baixa flamabilidade;
- Alta resistência ao desgaste;
- Boa resistência aos fluídos de aeronaves.

PEKEKK (Polietercetonaetercetonacetona)

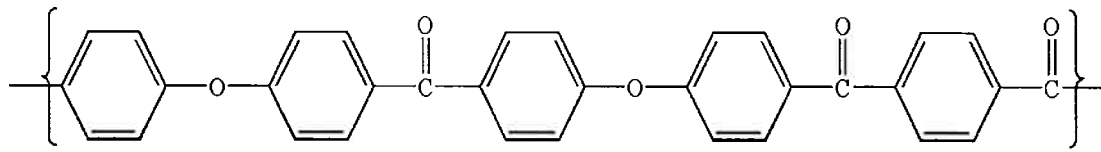


Figura 6: PEKEKK

Características

- $T_g = 173^{\circ}\text{C}$;
- $T_m = 374^{\circ}\text{C}$
- Resistência termo-mecânica alta;
- Resistente às correntes de fuga;
- Boa resistência química;
- Boa resistência à hidrólise e ao vapor super-aquecido;
- Boa tenacidade;
- Fácil usinagem;
- Boa resistência ao desgaste;
- Alta resistência contra raios gama.

Aplicações

- Indústria de máquinas, motores e automóveis;
- Tecnologia nuclear e de vácuo;
- Tecnologia de transporte e movimentação de cargas;
- Eletrotécnica;
- Tecnologia de precisão;
- Tecnologia química;
- Indústria aérea e espacial.
- Rodas dentadas, buchas e pistões de dosagem;
- Soquetes, mancais de atrito, corpo de bomba e peças de plugues.

II – Polisulfonas

A Polisulfona é obtida pela condensação do difenildiol propano com o 4-diclorofenilsulfona. Possui estrutura molecular que contém grupos diaril sulfona primários.

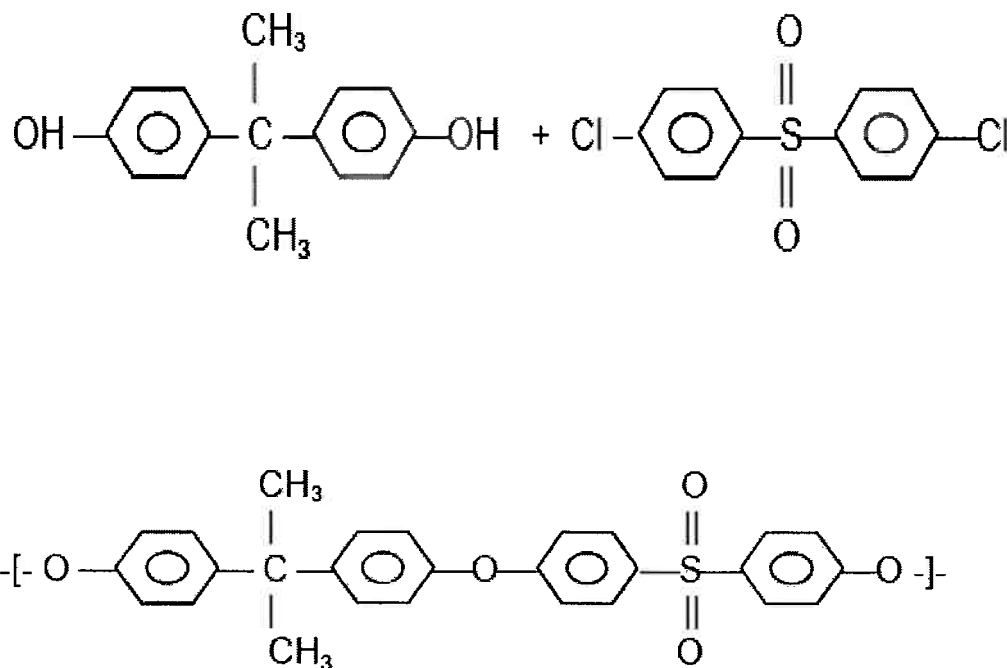


Figura 7: polimerização da polisulfona

Essa é a família de termoplásticos baseada em derivados de sulfona, que são indicadas como possuidoras de alta estabilidade térmica. A polisulfona originou a descoberta do método de produção dos poliéters aromáticos com altas massas moleculares e o resultado evidente é a fonte de todos os processos subsequentes comerciais para derivados, como o poliarileter sulfona e poliarileter cetonas (WIEBECK; HARADA, 2005).

As polisulfonas são caracterizadas pela alta resistência mecânica. A variação é o poliéter sulfona, que é classificado como termoplástico de alto desempenho.

A adição de fibra de vidro para a polisulfona resulta em quase duplicar o aumento nas resistências de tração, flexão, compressão e triplicar o aumento nos módulos dos respectivos testes mencionados (WIEBECK; HARADA, 2005).

Características

- Resistência a elevadas temperaturas;
- Baixa inflamabilidade;
- Alta performance como termoplástico de engenharia;
- As propriedades elétricas permanecem inalteradas em temperaturas e pressões próximas a sua temperatura de transição vítrea;
- Resistente à hidrólise, a soluções ácidas e meios alcalinos;
- Devido a sua estabilidade no estado fundido permite o processamento convencional utilizados para os termoplásticos.

Aplicações

- Equipamentos médicos e alimentícios;
- Equipamentos eletroeletrônicos;
- Indústria mecânica e automotiva, em componentes para uso nas proximidades do motor;
- Engenharia química;
- Bombas de vácuo;
- Juntas;
- Bobinas;
- Transmissores;
- Equipamentos para esterilização de aparelhos cirúrgicos;
- Aparelhos de medição;
- Circuitos impressos.

Propriedades

Massa molar (g/mol)	Variável (muito grande imensurável)
Densidade (g/cm ³)	1,2 – 1,3
Índice de refração	30
Temperatura de fusão cristalina – T _m (°C)	120
Temperatura de transição vítrea - T _g (°C)	10 – 60

Tabela 5: Propriedades da polisulfona

III – Poliuretano

Em 1937, o professor Otto Bayer e sua equipe desenvolveram um processo que, a partir da reação de dois compostos, resultavam em um produto de estrutura macromolecular. Em 1954, a empresa Mobay (Miles Inc.) introduz o PU nos EUA.

O poliuretano é caracterizado por uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas.

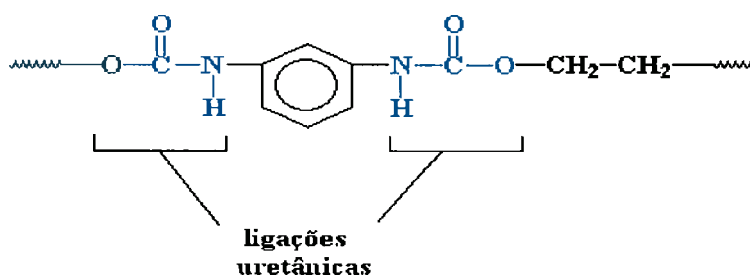


Figura 8: ligações uretânicas

A principal reação de produção de poliuretanos tem como reagentes um diisocianato, disponível nas formas alifáticas ou aromáticas, e um poliol (como o etileno glicol, 1,4 butanodiol, dietileno glicol, glicerol ou trimetiol propano) ou um poliol poliéster, na presença de catalisador e de materiais para o controle da estrutura das células (surfactantes), no caso de espumas (RANDALL; LEE, 2003)

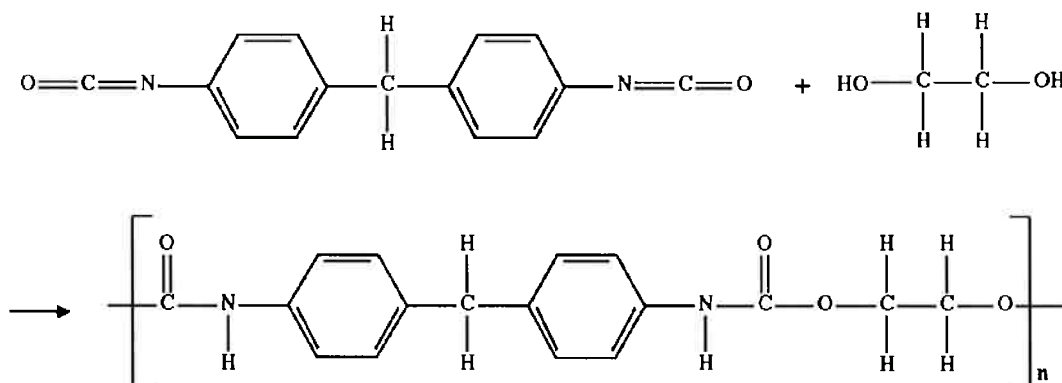


Figura 9: polimerização do poliuretano

O poliuretano pode ter uma variedade de densidades e de durezas, que mudam de acordo com o tipo de monômero usado e de acordo com a adição ou não de substâncias modificadoras de propriedades. Os aditivos também podem melhorar a resistência à combustão, e a estabilidade química, entre outras propriedades (RANDALL; LEE, 2003).

Embora as propriedades do poliuretano possam ser determinadas principalmente pela escolha do poliol, o diisocianato também exerce alguma influência. A taxa de cura é influenciada pela reatividade do grupo funcional, e a funcionalidade, pelo número de grupos isocianato. As propriedades mecânicas são influenciadas pela funcionalidade e pela forma da molécula (RANDALL; LEE, 2003).

Características

- Resistência muito alta à abrasão (uma das principais características);
- Capacidade de formar polímeros celulares com ampla faixa de densidade e flexibilidade;
- Menor custo de processamento;
- Maior resistência ao impacto em baixas temperaturas;
- Elevada resistência à tração;
- Elevada resistência à propagação de rasgos;
- Boa elasticidade ao choque;
- Boa flexibilidade às baixas temperaturas;
- Grande capacidade de suportar cargas;
- Boa resistência à hidrólise, principalmente os poliéteres.

O poliuretano pertence a um grupo de plásticos que aliam características de elastômero com grande possibilidade de variação de propriedades, devido à grande variação de durezas possíveis de se estabelecer na sua formação.

Possui alta resistência a tração e compressão e é ideal na produção de peças que exijam grande durabilidade.

Os produtos do poliuretano têm muitos usos. Mais de três quartos do consumo global de poliuretano são na forma de espumas, com os tipos flexível e rígido grosseiramente iguais quanto ao tamanho de mercado. Em ambos os casos, a espuma está geralmente escondida por trás de outros materiais: as espumas rígidas estão dentro das paredes metálicas ou plásticas da maioria dos refrigeradores e *freezers*, ou atrás de paredes de alvenaria, caso sejam usadas como isolamento térmico na construção civil; as espumas flexíveis, dentro do estofamento dos móveis domésticos, por exemplo.



Figura 10: poliuretano

Aplicações

- Rodas para empilhadeiras;
- Revestimento de roletes transportadores;
- Batentes;
- Rodas para carrinhos;
- Proteção de cintas elevadoras;
- Buchas para suspensão (autopeças);
- Coxins para motores (autopeças);
- Rodos para serigrafia (indústria têxtil);
- Roldanas (indústria têxtil);
- Mangotes (mineração);
- Raspadores (mineração);
- Revestimento de tubos (mineração);
- Gaxetas (vedações);

- Acoplamentos (vedações);
- Diafragmas (vedações);
- Juntas (vedações);
- Contra-facas (indústria gráfica);
- Rolos de impressão (indústria gráfica).



Figura 11: Poliuretano – Autopeças



Figura 12: Poliuretano – Indústria têxtil



Figura 13: Poliuretano – Mineração



Figura 14: Poliuretano – Vedação

Propriedades

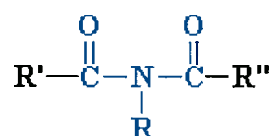
Massa molar	Variável (muito grande, imensurável)
Densidade (g/cm ³)	1,2 – 1,3
Resistência à tensão de tração (MPa)	30
Resistência à compressão (MPa)	120
Resistência à flexão (MPa)	10 – 60
Calor específico cal/°C	0,4
Alongamento ate a ruptura (%)	60 - 300

Tabela 6:Propriedades do poliuretano

IV – Poliimidas

A poliimida é um grupo caracterizado por ter uma grande resistência mecânica, alta estabilidade térmica e grande resistência química. Essas propriedades são boas o suficiente para, em diversos casos, uma poliimida substituir vidro e metais em várias aplicações industriais.

A poliimida é um polímero que contém um grupo imida.



imida

Figura 15: imida

As poliimidas usualmente se encontram em duas formas. A primeira é uma estrutura linear onde os átomos do grupo imida fazem parte de uma cadeia linear. A segunda é uma estrutura heterocíclica onde o grupo imida é parte de uma unidade cíclica na cadeia do polímero.

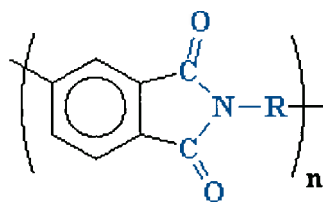


Figura 16: poliimida aromática heterocíclica

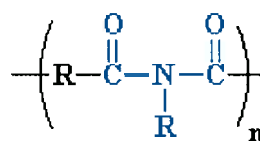


Figura 17: poliimida linear

Um polímero que contém um complexo de transferência de carga consiste de dois tipos diferentes de monômeros, um doador e um receptor. O doador tem muitos elétrons ao redor, por causa de seus grupos de nitrogênio. Os grupos carbonila do receptor tomam os elétrons em excesso do doador.

Essa interação entre os dois grupos é muito intensa, dando alta resistência à cadeia do polímero.

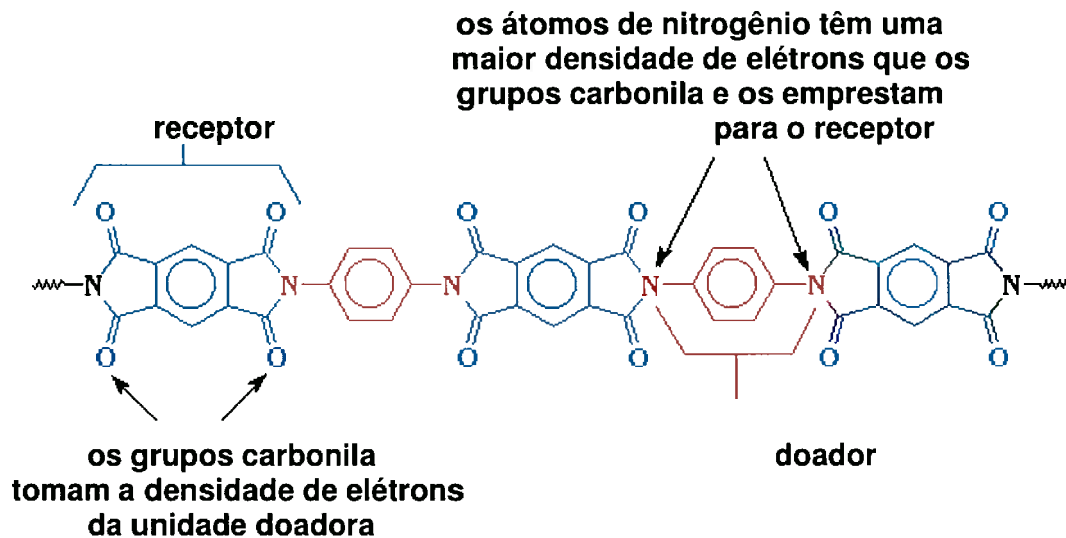


Figura 18: grupos doador e receptor

O complexo de transferência de carga não funciona apenas entre as unidades adjacentes na cadeia do polímero, mas também entre as cadeias. As cadeias vão se encaixar como tiras de papel, com doadores e receptores emparelhados.

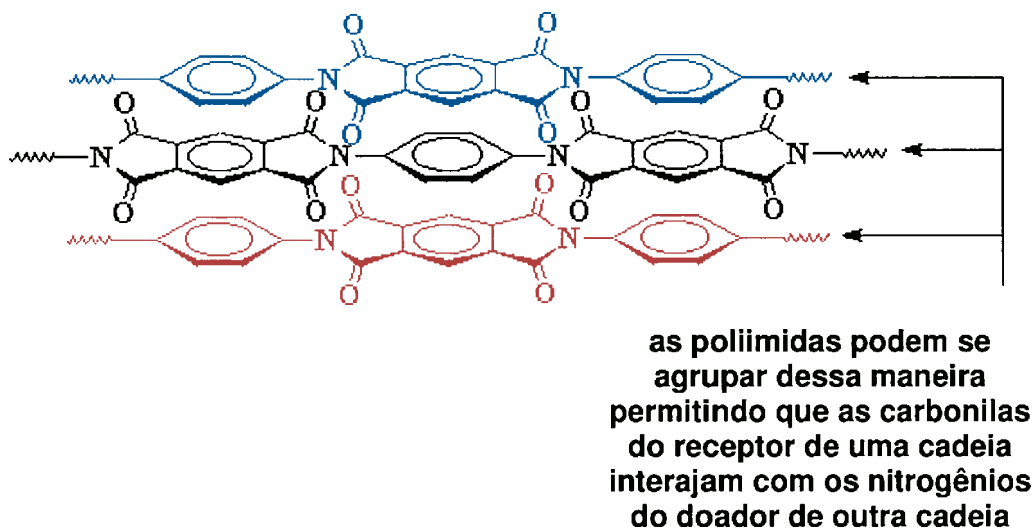


Figura 19: interação entre cadeias da poliimida

O complexo de transferência de carga junta as cadeias com muita força, sem permitir que elas tenham muita mobilidade. É por esse motivo que as poliimidas são tão resistentes.

O complexo de transferência de carga causa uma interação tão forte que, algumas vezes, é necessário amolecer o polímero para que ele possa ser processado. Isso é obtido com uma ligação derivada do bisfenol-A.

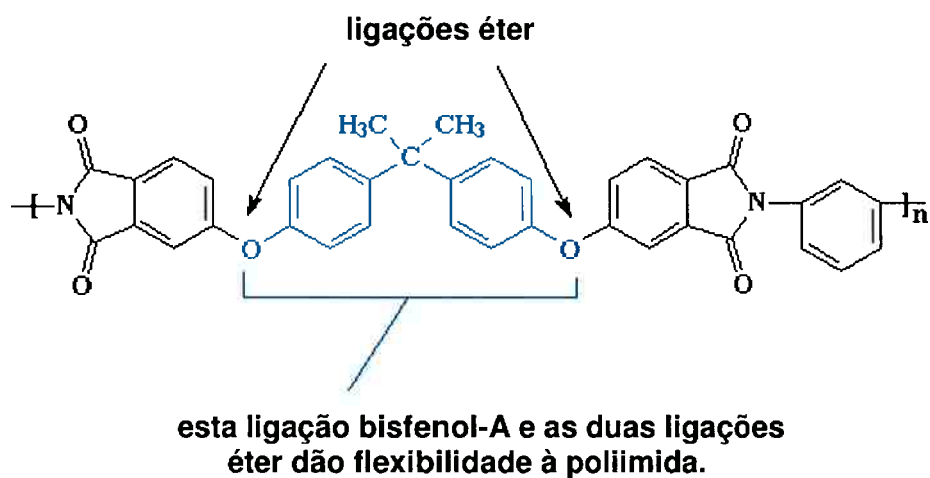


Figura 20: cadeia de poliimida flexível

Características

- Alta resistência mecânica;
- Resistente a deformação plástica;
- Boa resistência química;
- Resistente a radiação gama;
- Isolante elétrico;
- Muito tenaz;
- Boa usinabilidade;
- Boas propriedades de deslize;
- Resistente a desgaste;

- Sensível a hidrólise em temperaturas elevadas;
- Alta resistência a temperatura (300 °C);
- Pode ser usado até 350 °C em tempo curto.

Aplicações

Tipos de indústria

- Construção de Máquinas;
- Indústria Eletrônica;
- Indústria Automobilística;
- Indústria Aeroespacial;
- Indústria Química;
- Tecnologia Nuclear.

Tipos de Peças

- Mancal para limpador de parabrisas;
- Junta de eixo em câmbio automático;
- Rolamento em cinto de segurança;
- Corpo isolador de sensores;
- Vedações de esfera para hidráulica;
- Peças de isolamento;
- Peças isoladoras HF em forno microondas;
- Buchas de correntes;
- Chapas de deslize;
- Disco de deslize para câmbio;
- Assento de válvula em filtros de gases;
- Assento de válvula para extração de petróleo;
- Isoladores elétricos;
- Empurrador e rolamento para rotor em bombas de vácuo;



Figura 21: rolo de filme de PI



Figura 22: tipo de fibra de PI



Figura 23: isolante de PI para placas de circuitos elétricos

Propriedades

Massa molar (g/mol)	15000 a 60000
Densidade (g/cm ³)	1,27 a 1,42
Temperatura de fusão cristalina – T _m (°C)	~ 540
Temperatura de transição vítrea – T _g (°C)	233
Resistência à tensão na tração (MPa)	105
Temperatura de deflexão térmica (HDT) a 1,82N (°C)	200
Alongamento até a ruptura (%)	60

Tabela 7: Propriedades da poliimida

V - Polímeros Líquidos Cristalinos (LCP)

Os sólidos são caracterizados por sua ordem. Os líquidos são caracterizados pela ordenação quase aleatória de suas moléculas. Existe uma fase intermediária onde os líquidos mostram uma quantidade limitada de ordenação. O líquido flui (propriedade de líquido), mas tem alguma ordem (propriedade de cristal). As moléculas de cristal líquido normalmente são longas na forma de tubos (DONALD; WINDLE, 1992).

Tipos de cristais líquidos

Há duas grandes famílias de cristais líquidos, a dos termotrópicos e a dos liotrópicos.

Os termotrópicos são formados por moléculas, ou mistura de moléculas, que apresentam anisotropia de forma (também conhecida por anisometria). Não há a formação de agregados moleculares. Essas moléculas podem ter forma de bastão (as mais comuns), discos e arcos, entre outras. Os químicos atualmente podem sintetizar moléculas com variadas simetrias, que podem originar estados líquido cristalinos. As diferentes estruturas e ordenamento local dessas moléculas individuais ocorrem em função da temperatura (e pressão) do material. Variações da temperatura (num experimento isobárico) podem acarretar em transições – ou transformações – de fase no material. Por essa razão, essa família é denominada de termotrópica.

Os liotrópicos, por outro lado, são misturas de moléculas anfifílicas e solventes que, em determinadas condições de temperatura, pressão e concentrações relativas dos diferentes componentes, apresentam a formação de superestruturas – agregados moleculares – que se organizam no espaço, exibindo algum grau de ordem. As moléculas anfifílicas são aquelas que, numa

mesma estrutura, apresentam regiões que se comportam de forma muito diferente na presença de outras moléculas que possuam momento de dipolo elétrico ou não. Usualmente, um desses solventes é a água. Aqui há um fenômeno de autoagregação, na qual interações dos tipos hidrofóbica (“aversão à água”) e hidrofílica (“atração pela água”) estão presentes. Numa molécula anfifílica coexistem uma região altamente polar do ponto de vista elétrico, e outra apolar. Nas condições de formação do cristal líquido liotrópico, as moléculas anfifílicas se auto-organizam formando superestruturas para minimizar o contato entre a região apolar da molécula e o solvente polar (no caso, a água). A parte polar da molécula anfifílica fica em contacto com a água e a região apolar da molécula fica protegida do contato com a água. Quando esses agregados moleculares são de pequena anisotropia de forma e dimensões da ordem da dezena de nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), são denominados micelas. As transições entre as diferentes fases líquido-cristalinas se dão por variações na temperatura e/ou concentrações relativas dos componentes da mistura (num experimento isobárico).

Estrutura e ordem local

No caso dos termotrópicos, os constituintes básicos de um cristal líquido são as moléculas e nos liotrópicos, as micelas. A fluidez do material coexiste harmonicamente com algum tipo de ordem.

A fase nemática uniaxial

O mais simples ordenamento possível de ser estabelecido com constituintes anisométricos como bastões, discos ou agregados, com a forma de caixa de fósforos, é o das fases nemáticas. Foram identificadas três fases nemáticas, sendo duas uniaxiais e uma biaxial. Na fase nemática, os centros de massa dos constituintes básicos estão numa ordem do tipo líquida

isotrópica, isto é, sem ordem posicional de longo alcance. Entretanto, há um ordenamento orientacional de longo alcance desses constituintes. O caso de constituintes com a forma de bastão é denominado nemática calamítica (N_C) e aquele com constituintes com a forma de discos é denominado nemática discótica (N_D). A característica uniaxial vem do fato de que o eixo definido pelo vetor \vec{n} é um eixo de simetria infinita. Em outras palavras, todas as propriedades físico-químicas macroscópicas desses materiais nessas fases são as mesmas ao longo de qualquer direção perpendicular à \vec{n} . Como exemplo, o índice de refração de um cristal líquido na fase nemática possui um valor no caso da luz incidir no material, segundo uma direção perpendicular a \vec{n} (seja ela qual for), e outro valor, se a direção de incidência da luz for paralela a \vec{n} . Dessa forma, são materiais birrefringentes, uma propriedade encontrada em muitos cristais sólidos.

É possível também se obter uma fase nemática uniaxial com constituintes básicos de mais baixa simetria, como aqueles com a forma aproximada de uma caixa de fósforos (simetria ortorrômbica). As Figuras 24a e 24b ilustram essa possibilidade.

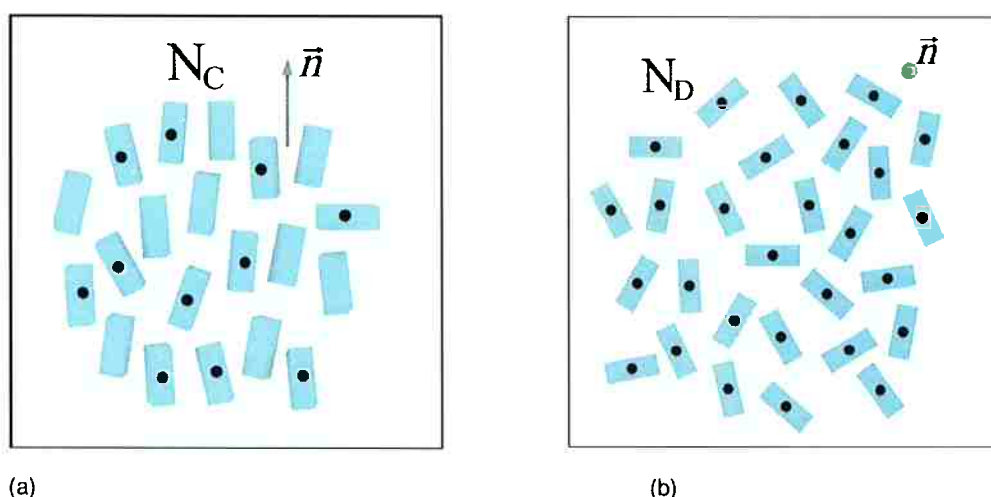


Figura 24: Fases nemáticas uniaxiais com constituintes básicos ortorrômnicos. a) nemática calamítica (N_C); b) nemática discótica (N_D).

Note-se que, para se obter a isotropia ao longo da direção do vetor \mathbf{n} , é necessário que os constituintes básicos apresentem flutuações de orientação que degenerem um dos eixos fixos neles. O ponto preto nas figuras exemplifica a particular flutuação de orientação que leva à degeneração de um dos eixos.

A fase nemática biaxial

Constituintes com a simetria ortorrômbica podem originar fases nemáticas biaxiais (N_B). Nessa situação, as flutuações orientacionais desses constituintes não chega a degenerar nenhum dos eixos de simetria para formar um eixo de simetria infinita. A Figura 25 retrata essa situação.

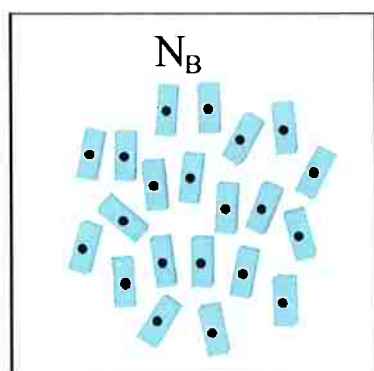


Figura 25: Fase nemáticas biaxial com constituintes básicos ortorrômbicos.

Note-se que há flutuações orientacionais em torno dos três eixos de simetria de ordem 2, ortogonais dois a dois, entretanto, elas não são suficientes para degenerar um deles para formar um eixo de simetria infinita. Esses materiais existem na natureza e possuem três índices de refração diferentes, segundo as três direções ortogonais no espaço. É o único exemplo na natureza de um líquido que possui essa propriedade.

A fase esmética

Outro arranjo encontrado em cristais líquidos é o da fase esmética. Nesse arranjo, os constituintes se organizam em camadas.

A Figura 26a representa a estrutura da fase esmética A, na qual os constituintes básicos do material estão organizados em camadas. Em cada camada, os centros de massa de cada constituinte se encontram numa ordem do tipo líquida isotrópica. Entretanto, ao longo da direção perpendicular às camadas, há um ordenamento posicional de longo alcance dos centros de massa dos constituintes. Assim, podemos considerar essa estrutura como “um sólido cristalino unidimensional, coexistindo com um líquido isotrópico bidimensional”. Os constituintes básicos em cada camada, embora não tenham ordem posicional de longo alcance, apresentam ordem orientacional de longo alcance, tendo seus eixos maiores perpendiculares às camadas.

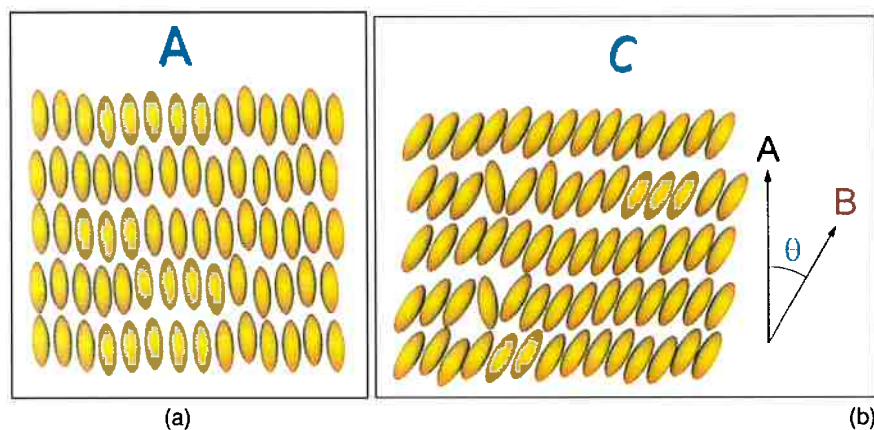


Figura 26: Fases esméticas com constituintes básicos elipsoidais prolatos. a) esmética A; b) esmética C

A Fig. 26b representa o arranjo de uma fase esmética C. Além dos constituintes básicos se organizarem em camadas, como na fase esmética A, os eixos maiores dos constituintes elipsoidais estão organizados, em média,

paralelos à direção definida pelo vetor **B**, isto é, inclinados de um ângulo θ em relação à normal às camadas. Há outras estruturas mais complexas que representam outras fases esmélicas. Em geral, transições entre essas fases ocorrem por variações na temperatura da amostra (num experimento isobárico).

A fase colestérica

O arranjo característico da fase colestérica está representado na Fig. 27. Essa estrutura pode ser visualizada como uma superposição contínua de planos, nos quais há uma ordem do tipo nemática, com os constituintes básicos orientados segundo uma determinada direção preferencial. Essa direção vai se modificando continuamente de um plano nemático para o seguinte, formando uma estrutura helicoidal com um passo de hélice (P) característico. Foram identificadas três fases colestéricas em cristais líquidos liotrópicos, originadas a partir das três fases nemáticas calamítica, discótica e biaxial. A fase colestérica é aquela observada por *Reinitzer* em 1888, em seu microscópio ótico no benzoato de colesterila. O passo da hélice é bastante sensível à temperatura do material. Uma das propriedades óticas desses materiais é a reflexão seletiva da luz. Em outras palavras, há uma relação matemática entre o passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida pela estrutura colestérica. Assim, uma das aplicações mais interessantes e práticas dos cristais líquidos na fase colestérica são os termômetros encapsulados em filmes finos. Quando em contacto com uma superfície, entram em equilíbrio térmico com ela, de modo que o material líquido cristalino na fase colestérica sintoniza seu passo de hélice correspondente à temperatura do meio. Nessas condições, apenas uma componente da luz branca incidente no termômetro vai ser refletida. Esses sensores térmicos são largamente utilizados em sessões de avaliação da temperatura corporal em grandes superfícies do corpo humano, com a finalidade de identificar tanto regiões frias (baixa circulação sangüínea), quanto quentes (na presença de alta vascularização como em tumores).

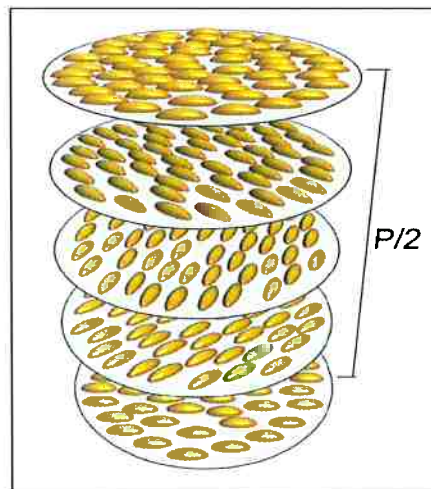


Figura 27: Estrutura da fase colestérica com constituintes básicos elipsoidais prolatos.

Obtenção

Fabricados em geral por poli-condensação em batelada ou em processo contínuo. Em geral, após obtenção, incorporação de aditivos e extrudados. Há ainda incorporação de fibras de vidro.

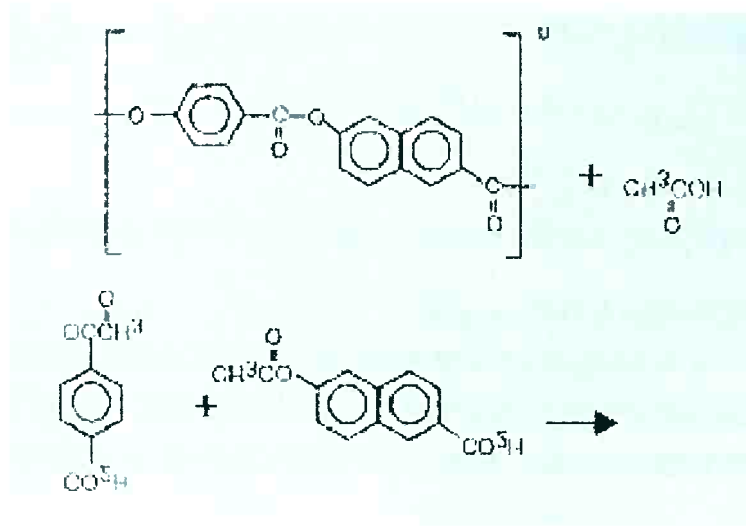


Figura 28: polimerização do LCP

Relativamente fáceis de processar, possui vantagens únicas para isto.

Características do processamento:

- Temperaturas de operação de até 240°C, temporariamente até 300 °C;
- Muito baixa viscosidade no estado fundido;
- Possibilidade de tolerâncias muito estreitas (até classe de tolerância T6);
- Baixíssimo calor de fusão (possibilidades de tempos de ciclo extremamente curtos);
- Qualidade sem rebarbas na moldagem por injeção.

Características

- Baixíssimo coeficiente de expansão linear térmica (Podendo até ser negativo);
- Boas propriedades superficiais (dureza, resistência a abrasão e propriedades lubrificantes);
- Boa estabilidade dimensional;
- Autoextinção e retardante de chama;
- Boas propriedades elétricas, como alta resistividade elétrica;
- Excelente impermeabilidade a gases e vapor d'água.

Aplicações

As principais aplicações, devido as suas diversas vantagens, estão na indústria eletroeletrônica em relés e switches.

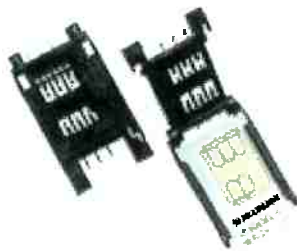


Figura 29: LCP – indústria eletroeletrônica



Figura 30: LCP – indústria eletroeletrônica

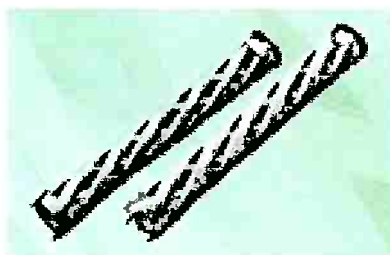


Figura 31: LCP – indústria eletroeletrônica

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As peças plásticas, cada vez mais, têm sua importância reconhecida como parte integrante de todos os tipos de indústria, trazendo, acima de tudo, economia, segurança e flexibilidade para o produto final.

O consumo de polímeros de alto desempenho no mundo ainda é baixo, devido ao seu alto preço. Mas, como foi mostrado, eles possuem características excepcionais que os tornam unanimidades para diversas aplicações. Portanto, mesmo com o alto preço, são vantajosos para uso na indústria.

No cenário brasileiro, ainda não há fabricação de nenhum tipo de polímero de alto desempenho no país, sendo todos importados. A importância desses materiais é tanta, que sua importação é feita em larga escala pelas principais empresas do país.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WIEBECK, H.; HARADA, J. – Plásticos de Engenharia, Tecnologia e Aplicações, São Paulo, Editora Artliber, 2005;

DONALD, A.M.; WINDLE, A. H. – Liquid Crystalline Polymers, Editora Cambridge University, 1992;

RANDALL, D.; LEE, S., The Polyurethanes Book, Editora Wiley, 2003;

FIGUEIREDO, A.M. NETO; Os Cristais Líquidos, disponível em http://www.fep.if.usp.br/~gfcxhp/os_cristais_liquidos.pdf;

Sites Consultados:

<http://pslc.ws/>

<http://www.plasmet.com.br>

<http://www.solvay.pt>

<http://www.plasticomoderno.com.br>