

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

JUAREZ TARGINO

**PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS
DOS POLÍMEROS E UM CASO ESPECIAL: O
POLIETILENO**

BAURU
2010

JUAREZ TARGINO

**PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS
DOS POLÍMEROS E UM CASO ESPECIAL: O
POLIETILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

BAURU
2010

T185p

Targino, Juarez

Principais propriedades físicas e químicas dos polímeros e um caso especial: o polietileno / Juarez Targino -- 2010.
41f.

Orientador: Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Polímeros. 2. Polietileno. 3. Propriedades. I. Rodrigues, Dorival Roberto. II. Título.

JUAREZ TARGINO

**PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS
POLÍMEROS E UM CASO ESPECIAL: O POLIETILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de bacharel em química, sob orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Bancada examinadora:

Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.
Universidade Sagrado Coração

Prof. Ms. Setsuko Sato
Universidade Sagrado Coração

Prof. Dra. Márcia Ap.z. Garcia
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 29 de junho de 2010.

Dedico este trabalho a meu finado pai, Benício Targino.

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo.

Ao meu orientador, professor Ms. Dorival Roberto Rodrigues, a todos os professores que direta ou indiretamente proporcionaram conhecimentos que, lapidados através da reflexão, respeito ético e moral, foram transformados em sabedoria e aprendizado.

Ao grande irmão de fé Alfredo Fernandes e sua esposa Elci Papassoni Fernandes e, a todas as pessoas que passaram em minha vida.

À minha família, pela paciência e compreensão, quando das minhas ausências, dedicada aos estudos.

“A mente que se abre a uma nova idéia, jamais volta ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

RESUMO

O desenvolvimento da tecnologia de caracterização dos polímeros e de suas propriedades físicas e químicas é um dos processos mais importantes da evolução do conhecimento científico da humanidade nos últimos anos, tanto na área industrial quanto em nosso cotidiano. Após a revolução industrial, intensificou-se a busca desenfreada por novos produtos de consumo e novos materiais e foi necessário que a ciência tomasse conta do conhecimento das reações químicas em relação aos polímeros e seus processamentos. Somente nas últimas décadas, porém, houve um grande impulso na identificação e caracterização dos polímeros, com o desenvolvimento de técnicas de termogravimetria específicas para os materiais poliméricos e das determinações de suas propriedades. Tal avanço vem contribuindo para o desenvolvimento de pesquisas e a aplicação dos termoplásticos como materiais de engenharia. Acompanhar o avanço tecnológico é algo que nos desafia e nos faz evoluir. Imaginar como viviam as gerações passadas sem o auxílio de tantos avanços, ou em que ponto de modernidade estará daqui a uma década nos faz refletir profundamente. É nesse contexto que o polietileno se enquadra, ou seja, é algo que evoluiu num ritmo acelerado, e hoje, já faz parte de nosso cotidiano. Ele está presente em muitos segmentos da economia e em vários objetos com que temos contato. Aplicamos esse produto desde a fabricação de um simples balde, até na construção de foguetes e robôs. É exatamente essa versatilidade de aplicação que faz com que suas propriedades Físicas e Químicas sejam pesquisadas e estudadas, proporcionando materiais mais resistentes, de melhor manuseio, menor perda no processamento e melhor reuso na reciclagem, diminuindo o impacto ambiental no planeta. O resultado é o grande salto na tecnologia e desenvolvimento da humanidade.

Palavras-chave: Polímeros. Polietileno. Propriedades.

ABSTRACT

The development of the characterizing polymers technology and their physical and chemical properties is one of the most important processes in scientific knowledge evolution of humanity in the last years, either in the industrial area or in our daily life. After industrial revolution, the unbridled search for new commodities and new products intensified, and it was necessary that science acknowledged the chemical reactions concerning the polymers and their processing. Only in the last decades, however, there was a big boost on identification and characterization of polymers, with the development of specific thermogravimetric techniques for the polymeric materials and for determining its properties. Such advance has been contributing to the development of researches and the application of thermoplastic as engineering materials. Following the technology progress is something that challenges us and makes us develop. Wondering how past generations lived without being helped by so many advances, or at what level modernity will be, about a decade from now, makes us think deeply. It is in this context that polyethylenes fit, that is, it is something that has developed fast, and now is already part of our daily lives. It is present in almost all segments of economy and in nearly all objects we have contact to. We apply these products since the manufacture of a simple bucket to the construction of rockets and robots. It is exactly this versatility of application that makes the physical and chemical properties be researched and studied, providing more resistant materials, better to handle, less loss in processing and better reuse on recycling, decreasing the environmental impact on planet. The result is the great leap on technology and humanity development.

Keywords: Polymers. Polyethylene. Properties.

LISTA DE QUADROS

Quadro	1	Matérias primas para preparação de monômeros industriais.....	13
Quadro	2	Homopolímero.....	16
Quadro	3	Copolímero de etileno, propileno e dieno não conjugado.....	16
Quadro	4	Polímeros de adição.....	18
Quadro	5	Polímeros de condensação.....	19
Quadro	6	Classificação de polímeros.....	21

LISTA DE FIGURAS

Figura	1	Preparação de monômeros a partir de acetileno.....	14
Figura	2	Preparação de monômeros a partir de etileno.....	15
Figura	3	Mecanismo de iniciação em polimerização via radical livre, através de composição térmica do iniciador.....	17
Figura	4	Polietileno de baixa densidade.....	36
Figura	5	Curvas de tensão versus deformação para polímeros do (PEBD) e (PEAD).....	37
Figura	6	Polietileno de alta densidade.....	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	POLÍMEROS	13
2.1	DEFINIÇÃO DE POLÍMEROS.....	13
2.2	ESTRUTURA DE POLÍMEROS.....	15
3	PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS	22
3.1	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	22
3.1.1	Propriedades mecânicas	22
3.1.1.1	<i>Resistência à tração</i>	22
3.1.1.2	<i>Alongamento à ruptura</i>	23
3.1.1.3	<i>Módulo de elasticidade</i>	23
3.1.1.4	<i>Resistência à compressão</i>	24
3.1.1.5	<i>Resistência à flexão</i>	24
3.1.1.6	<i>Resistência à fadiga</i>	24
3.1.1.7	<i>Resistência ao impacto</i>	25
3.1.2	Propriedades térmicas	25
3.1.2.1	<i>Calor específico</i>	26
3.1.2.2	<i>Condutividade térmica</i>	26
3.1.2.3	<i>Expansão térmica</i>	27
3.1.2.4	<i>Fusão cristalina</i>	27
3.1.2.5	<i>Transição vítrea</i>	28
3.1.3	Propriedades elétricas	28
3.1.4	Propriedades óticas	29
3.1.4.1	<i>Transparência</i>	30
3.1.4.2	<i>Índice de refração</i>	30
3.2	PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	31
3.2.1	Resistência à oxidação	31
3.2.2	Resistência à degradação térmica	31
3.2.3	Resistência às radiações ultravioletas	32
3.2.4	Resistência à água, a ácidos, às bases, aos solventes e reagentes	32
3.2.5	Inflamabilidade	33
4	POLIETILENO	34
4.1	POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD).....	35
4.1.1	Propriedades físicas do polietileno de baixa densidade	36
4.1.2	Propriedades químicas do polietileno de baixa densidade	38
4.2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD).....	38
4.2.1	Propriedades físicas do polietileno de alta densidade	39
4.2.2	Propriedades químicas do polietileno de alta densidade	41
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros relatos do contato do homem com os polímeros vêm desde a Antiguidade, com os egípcios e romanos, que usavam materiais resinosos e graxos para carimbar e colar documentos ou vedar vasilhames.

Já no século XVI, com a colonização da América, descobriu-se o látex e se chegou ao uso da borracha. Em 1846, Christian Schönbien, químico alemão, tratou o algodão ($C_6H_{10}O_5$) com ácido nítrico (HNO_3), dando origem à nitrocelulose ($C_6H_8(NO_2)_2O_5$) primeiro polímero semi-sintético. Contudo, o primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland, em 1912, obtido através da reação entre fenol (C_6H_5OH) e formaldeído (H_2CO), gerando um produto sólido conhecido como baquelite, termo derivado do nome de seu inventor. (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Até o final da Primeira Guerra Mundial, todas as descobertas nesta área foram por aões, por meio de regras empíricas. Foi somente a partir de 1920 que, Hermann Staudinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula e, por isso, ganhou o Prêmio Nobel de Química.

Foi com Wallace H. Carthers, químico norte-americano, que, em 1929, através de reações de condensação que deram origem aos poliésteres e as poliamidas (náilon), a polimerização ganhou notoriedade, e a importância necessária para se começar estudos e pesquisas sobre o assunto.

O resultado de trabalhos de pesquisa levou a uma grande expansão das indústrias de polímeros e produtos plásticos, adotando-se novos usos e tecnologias para estes materiais, em velocidade surpreendente.

Para Rabelo (2000, p. 17),

[...] rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilísticas, eletroeletrônica e da construção civil em produtos com aplicações espaciais e militares.

Tudo isso faz com que a reação de polimerização seja uma das mais importantes no contexto da química em nossos dias atuais. O vasto campo de aplicação é que faz com que esta reação seja aplicada em segmentos totalmente distintos e importantíssimos da nossa economia.

A exigência crescente nos diversos segmentos da indústria por materiais mais resistentes a elevadas temperaturas, melhor desempenho no processamento, dentre outros fatores, faz com que os polímeros ganhem espaço na corrida tecnológica, tomando amplitude no cenário mundial.

No campo dos polímeros, destaca-se a importância das características moleculares do monômero, para que seja possível uma estrutura que garanta as propriedades e desempenho do material polimérico resultante.

Segundo Mano e Mendes (1999, p.22): “[...] as propriedades de cada substância dependem da natureza e do número de átomos que a compõe, isto é, da sua composição química; da maneira pela qual os átomos se distribuem e se ligam uns em relação aos outros, isto é, da sua constituição [...]”.

Sendo assim, as propriedades físicas e químicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações, rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e à resistência das forças intermoleculares do polímero. Elas variam, progressivamente, com a massa molecular, e dependem das condições de polimerização para cada monômero.

De fato, suas propriedades diferenciadas possibilitam a estes materiais substituir, com nível elevado de vantagens, os metais e cerâmicas. Os polímeros se destacam na projeção de peças de maior complexidade com menor peso, reduzindo custos, aumentando consideravelmente a produção industrial e inovando com suas mais variáveis cores de pigmentação. Além disso, podem ser produzidos pela reutilização de materiais recicláveis, diminuindo, assim, o impacto ambiental.

O objetivo deste trabalho, parametrizado pela metodologia da pesquisa bibliográfica, é de, após uma apresentação da definição e das principais características estruturais dos polímeros em geral, fazer um levantamento das informações disponíveis na literatura especializada sobre o polietileno, suas propriedades físicas e químicas e os principais usos destes polímeros.

O polietileno foi escolhido como foco deste trabalho, pois é um polímero muito comum nos objetos cotidianos e, graças às suas propriedades físicas e químicas, pode ser utilizado em um amplo gama de aplicações.

2 POLÍMEROS

2.1 DEFINIÇÃO DE POLÍMEROS

Polímeros são moléculas de alta massa molecular (macromoléculas), contendo um número de átomos superiores a uma centena, e podendo atingir valores ilimitados, sendo caracterizados por tamanho e estrutura química. A matéria para a produção de um polímero é um monômero, isto é, uma molécula no papel de unidade de repetição. As principais fontes de matérias-primas para obtenção de monômeros, e assim produção de polímeros, estão demonstradas no Quadro 1.

		Melamina	
		Etileno	
		Cloreto de vinila	
		Glicol etilênico	
		Óxido de etileno	
		Acrilonitrila	
		Acrilato de metila	
		Estireno	
Petróleo	Propileno	Acrilonitrila	
		Acrilato de metila	
	Butenos/butano	Butadieno	
	Benzeno	Anidrido maleico	
		Fenol	
		Caprolactama	
		Ácido adípico	
		Hexametilendiamina	
	Óleo vegetal	Ricinoleato de glicerila	Ácido ω-amino-undecanóico
	Gases	CO	Aldeído fórmico
CO ₂		Uréia	
CH ₄		Aldeído fórmico	
Fosgênio		Diisocianato de alquilenos	
Outras	CH ₃ Cl	Dimetil-dicloro-silano	
	CHCl ₃	Tetraflúor-etileno	

Quadro 1 - Matérias primas para preparação de monômeros industriais
Fonte: MANO; MENDES, 1999, p. 165.

Pode-se destacar como um importante precursor de monômeros o acetileno, obtido a partir do coque. O acetileno, é obtido via reação com CaO e a seguir com a água. Por hidrogenação, produz etileno ou, por reação com ácido clorídrico, produz cloreto de vinila, como mostra as reações químicas na Figura 1. Também o etileno, de origem petroquímica, merece destaque. Por meio da destilação fracionada do óleo cru, várias frações podem ser obtidas, sendo a mais importante para os polímeros a nafta. Este após o craking térmico apropriado gera várias frações gasosas contendo moléculas saturadas e insaturadas, como mostra a Figura 2. Portanto, estas vias sintéticas configuram-se as mais importantes para obtenção destes monômeros.

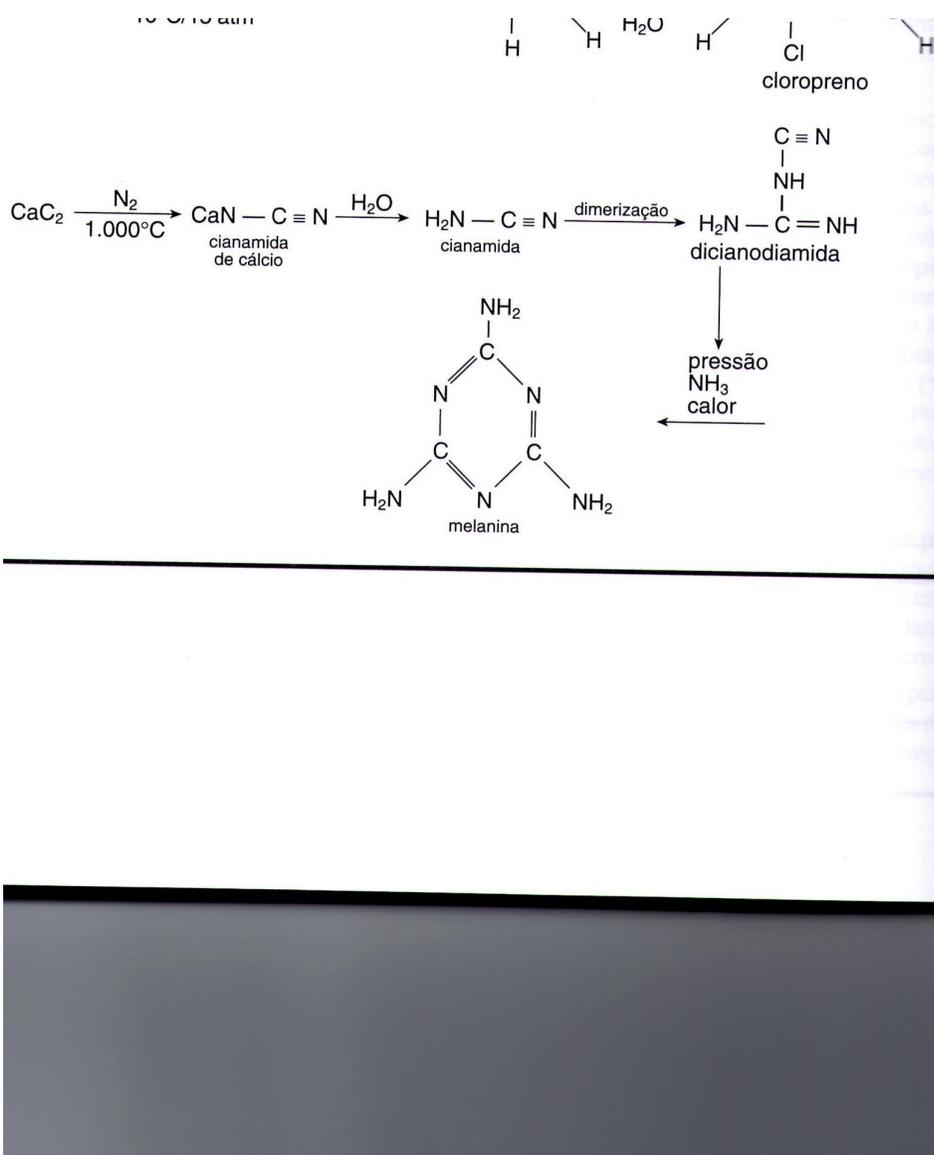


Figura 1 – Preparação de monômeros a partir de acetileno

Fonte: MANO; MENDES, 1999, p. 166.

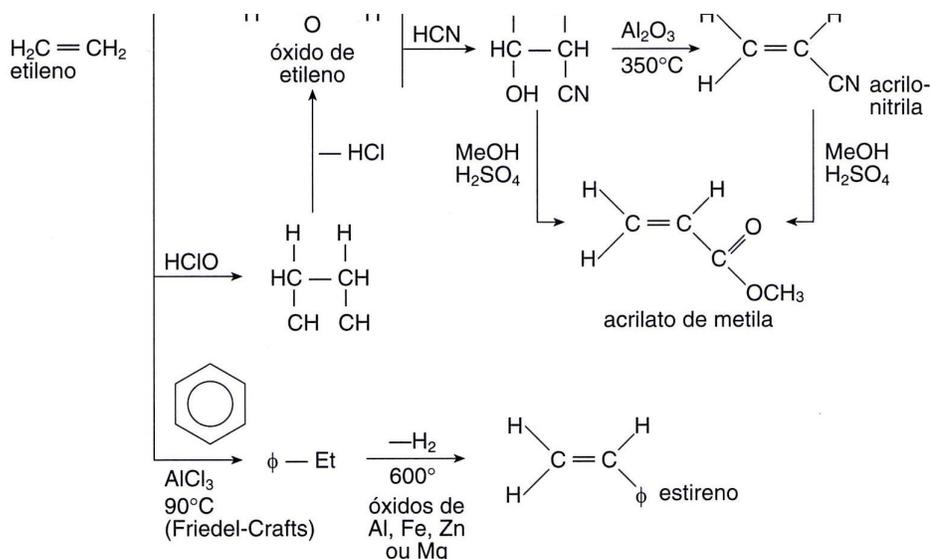


Figura 2 - Preparação de monômeros a partir de etileno
Fonte: MANO; MENDES, 1999, p. 167.

2.2 ESTRUTURA DE POLÍMEROS

A estrutura polimérica consiste na repetição de pequenas unidades chamados de repetitivas ou meros. Assim, o número desses, na cadeia polimérica, é denominado grau de polimerização. Porém, podem ser encontrados polímeros de baixa massa molecular - os chamados oligômeros - com estruturas formadas de aproximadamente 10.000 meros.

Pode-se ainda classificar os polímeros em homopolímeros, com apenas um tipo de mero, conforme Quadro 2, ou copolímeros, obtidos a partir de dois ou mais meros diferentes, como mostra o Quadro 3, e também de acordo com seu tipo de reação de polimerização, em polímeros de adição ou de condensação.

Monômero e massa molar M_0 (g mol^{-1})	Unidade repetitiva do polímero e nome(s)
$n \text{ H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $(M_0 = 28,0)$	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$ Polietileno

Quadro 2 – Homopolímero

Fonte: AKCELRUD, 2007, p. 11.

	Guarnições de janelas e pára-brisas.
Nomes comerciais	<ul style="list-style-type: none"> • Keltan, Royalene.
No Brasil	<ul style="list-style-type: none"> • Fabricado por DSM Brasil (RS).
Observações	<ul style="list-style-type: none"> • EPDM contém predominantemente etileno e o teor de dieno em geral é inferior a 2%. Vulcaniza com enxofre e precisa de reforço com negro-de-fumo.

Quadro 3 - Copolímero de etileno, propileno e dieno não conjugado.

Fonte: MANO; MENDES, 1999, p.82.

A reação de polimerização por adição acontece em três etapas, sendo através da Iniciação, uma das principais etapas da reação conforme ilustra a Figura 3, onde é gerado o centro ativo; Propagação, a cadeia cresce com a transferência do centro ativo de monômero a monômero e por fim, o Término, onde se dá o desaparecimento do centro ativo.

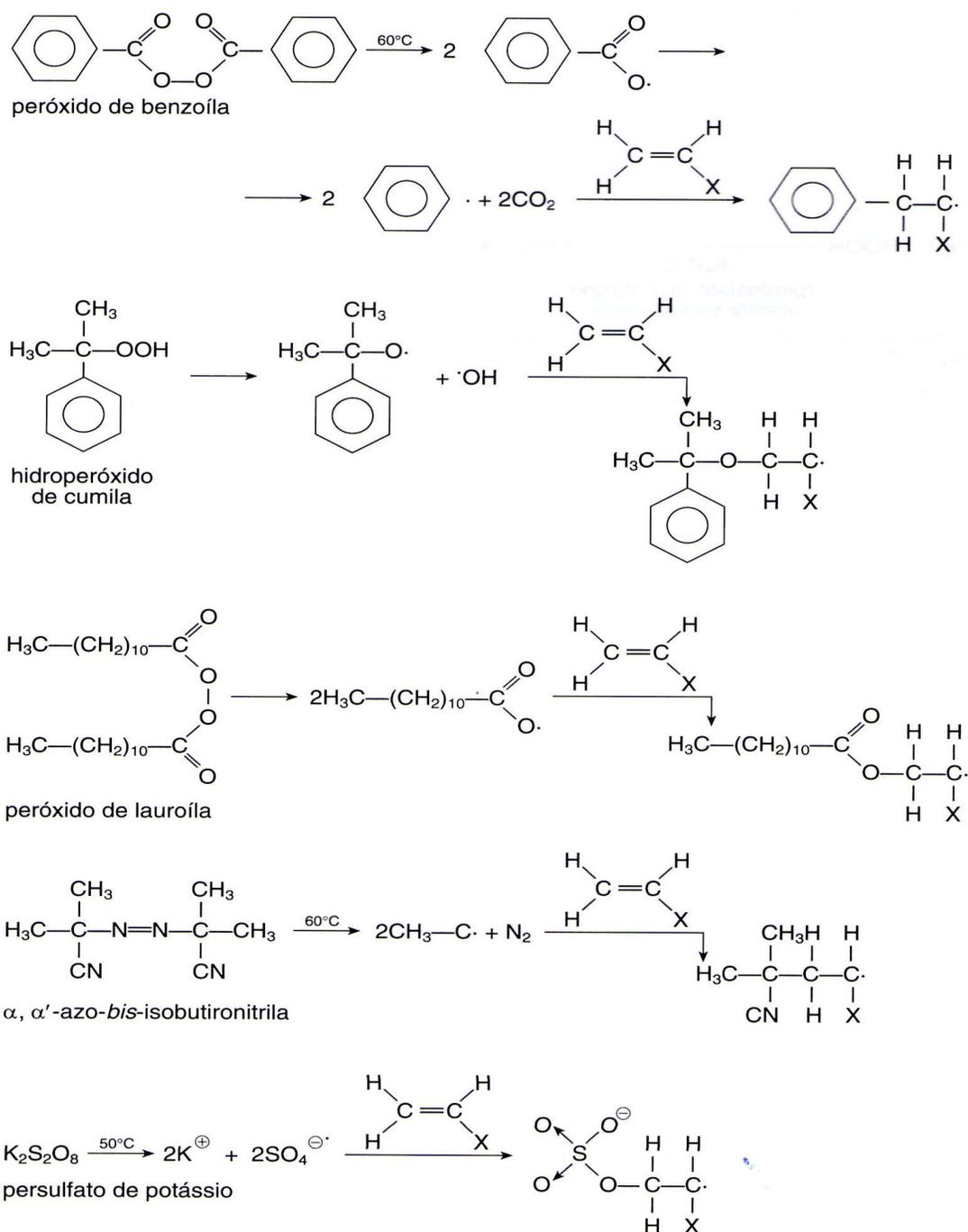


Figura 3 - Mecanismo de iniciação em polimerização via radical livre, através de decomposição térmica do iniciador.

Fonte: MANO; MENDES, 1999, p. 43.

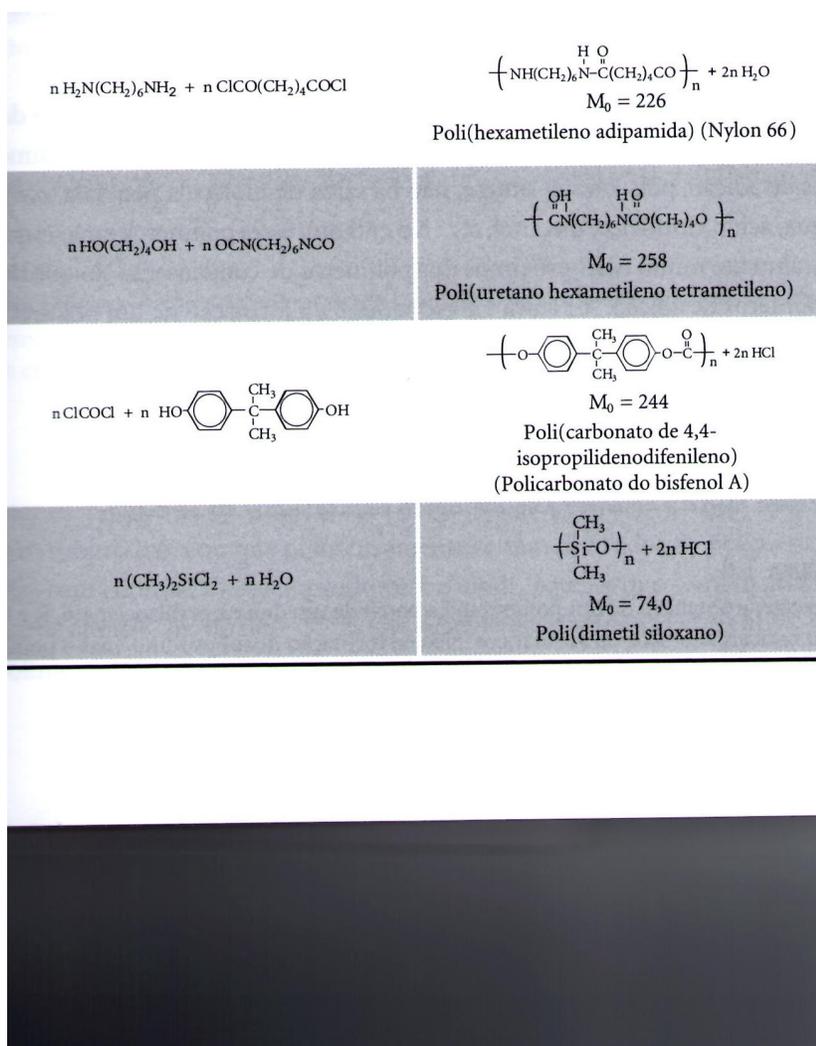
Polímeros de adição são aqueles em cuja formação (isto é, reação entre monômeros) não há perda de massa. Normalmente, estes polímeros têm cadeia carbônica saturada, como indica o Quadro 4.

Monômero e massa molar M_0 (g mol^{-1})	Unidade repetitiva do polímero e nome(s)
$n \text{ H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $(M_0 = 28,0)$	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$ Polietileno
$n \text{ H}_2\text{C}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ $(M_0 = 104,0)$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$ Poliestireno
$n \text{ H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ $(M_0 = 62,5)$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$ Poli(cloreto de vinila) (PVC)
$n \text{ H}_2\text{C}=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$ $(M_0 = 53,9)$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$ Poliacrilonitrila
$n \text{ H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ $(M_0 = 97,0)$	$\left(\text{CH}_2-\text{CCl}_2 \right)_n$ Poli(cloreto de vinilideno)
$n \text{ H}_2\text{C}=\underset{\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ $(M_0 = 100,0)$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ Poli(metacrilato de metila)
$n \text{ H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ $(M_0 = 56,0)$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ Poliisobutileno
$n \text{ F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ $(M_0 = 100,0)$	$\left(\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_n$ Politetrafluoroetileno (Teflon)
$n \text{ H}_2\text{C}=\underset{\text{O}}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}$ $(M_0 = 44,0)$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}} \right)_n$ Poli(óxido de etileno)
n  $(M_0 = 113,0)$	$\left(\text{CH}_2 \right)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CNH}} \right)_n$ Poli(ϵ -caprolactama) (Nylon 6)

Quadro 4 – polímeros de adição

Fonte: AKCELRUD, 2007, p. 11.

Já os polímeros de condensação são aqueles originários da reação de dois grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixa massa molecular, normalmente HCl ou H₂O, como indica o Quadro 5.



Quadro 5 – polímeros de condensação

Fonte: AKCELRUD, 2007, p. 7.

Quanto à estrutura química do monômero, há a possibilidade de duas subdivisões: Polímeros de cadeia carbônica, que apresentam somente átomos de carbono na cadeia principal, podendo ter heteroátomos presentes em grupos laterais da cadeia e polímeros de cadeia heterogênea, cuja cadeia principal possui, além do carbono, outros átomos, chamados heteroátomos.

Quanto ao comportamento térmico, os polímeros podem ser: termoplásticos, termorrígidos.

Os polímeros termoplásticos podem ser considerados materiais que necessitam de calor para se tornarem moldáveis, assim, quando resfriados, adquirem a forma na qual foram moldados. Tornam-se polímeros mais flexíveis quando aquecidos, enfraquecendo as forças

intermoleculares existentes nestes. Uma das características mais importantes é a possibilidade de ser recicláveis por várias vezes. Exemplos: polietileno e polipropileno.

Segundo Canevarolo Junior (2006, p. 53), termoplásticos são:

[...] plásticos que, quando sob um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada temperatura e pressão se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, portanto são recicláveis. São solúveis e possuem cadeia linear ou ramificada.

Os polímeros termorrígidos são rígidos, frágeis e muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez prontos, não mais se fundem. O aquecimento do polímero acabado a altas temperaturas promove decomposição do material antes de sua fusão. Exemplo: baquelite.

Segundo Canevarolo Junior (2006, p. 53), termorrígidos são:

[...] plásticos que quando sujeitos a um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Subseqüentes aumentos de temperatura e pressão não têm mais influência, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não recicláveis. Assim, os termorrígidos devem ser moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas).

Assim como as características dos polímeros são influenciadas pela temperatura, a pressão também pode exercer um papel importante em suas estruturas. Desse modo, os baroplásticos constituem uma classe entre os termoplásticos e os termorrígidos, portanto, não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos.

Segundo Canevarolo (2006, p. 53), os polímeros baroplásticos são “[...] plásticos que, com um aumento substancial da pressão e marginal da temperatura, fluem através de rearranjos em sua conformação. Seu estado físico pode ser considerado borrachoso [...]”.

Quanto à disposição espacial dos monômeros, têm-se os polímeros táticos, quando as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica segundo certa ordem, ou seja, de maneira organizada. Os polímeros táticos podem, ainda, ser divididos em *isotáticos* e *sindiotáticos*. Nos polímeros isotáticos, os monômeros distribuem-se ao longo da cadeia, de tal modo, que unidades sucessivas, após rotação e translação, podem ser exatamente superpostas. Nos polímeros sindiotáticos, a rotação e translação de uma unidade monomérica, em relação à seguinte, reproduzem a imagem especular desta última; e os polímeros atáticos, quando as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja,

de maneira desordenada. O Quadro 6, resume as possibilidades de classificação dos polímeros:

CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS	
Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético
Número de monômero diferente	<ul style="list-style-type: none"> • Homopolímero • Copolímero
Método de preparação do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Polímero de adição • Polímero de condensação • Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Poli-hidrocarboneto • Poliamida • Poliéster • Etc
Encadeamento da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Seqüência cabeça-cauda • Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda.
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Seqüência cis • Seqüência trans
Taticidade da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Isotático • Sindiotático • Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Termoplástico • Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Borracha ou elastômero • Plástico • Fibra

Quadro 6 – Classificação de polímeros

Fonte: MANO; MENDES, 2007, p. 14.

3 PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

Os polímeros têm seu desempenho relacionado a uma série de características estruturais, físicas e químicas. Tais características são muito significativas e encontram-se distribuídas de acordo com suas propriedades, dando ênfase aos dois grandes grupos: as propriedades físicas e as propriedades químicas.

3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico no mercado industrial. Estas propriedades não envolvem qualquer modificação estrutural ao nível molecular destes materiais. Dentre elas, incluem-se as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e óticas.

3.1.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base como: reforços, cargas, aditivos e plastificantes. Destacam-se entre estas propriedades: resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à fadiga e resistência ao impacto.

De acordo com Mano (2003, p. 8), “[...] as propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas; é manifestado pela capacidade de esses materiais desenvolverem deformações reversíveis, e resistem à fratura [...]”.

3.1.1.1 Resistência à tração

Em termos de propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, essa é de suma importância, pois representa o quanto o material resiste sob tensão e qual seu alongamento. Assim, devido aos requisitos e exigências que os diversos polímeros devem atender em seu processamento, os ensaios de tração são vitais para se determinar seu comportamento mecânico.

Nos ensaios de tração, um corpo de prova com dimensões padronizadas é preso em duas garras na direção vertical. Uma das garras é fixa e a outra é deslocada para cima, por um mecanismo de tração acoplado a um computador que controla a velocidade de deslocamento do travessão. Nessa mesma garra superior, é fixado um sensor de força, que também é conectado ao mesmo computador, que registra a força necessária para tracionar o corpo de prova em função do deslocamento.

Os ensaios de tração, assim como a maioria dos testes mecânicos, são realizados em temperatura controlada a 25°C, pois com a variação de temperatura e o comportamento dos polímeros se altera, dependendo de sua formulação.

Para melhor entender,

[...] a *resistência à tração*, ou resistência à tração na ruptura, ou tenacidade de um material, é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. [...] encontra-se a resistência à tração dos materiais poliméricos mais comuns, bem como de materiais de engenharia clássicos. Nota-se que os polímeros têm valores de resistência à tração todos muito baixos (abaixo de 10kgf/mm²), bem maiores quando se trata de fibras; os metais apresentam resistência muito elevada, até 100kgf/mm². Esses resultados são comumente expressos, tanto na literatura como na indústria, em MPa, Pa, N/m², Kgf/mm² [...]. (MANO, 2003, p. 9)

3.1.1.2 Alongamento na ruptura

A carga máxima na ruptura é a medida da força exercida pelo equipamento no corpo de prova no momento da ruptura. O seu módulo é a propriedade mecânica mais importante para se definir a utilização de um material, pois quantifica a resistência dos corpos de prova e define os materiais nas suas classificações de desempenho.

De acordo com Mano (2003, p. 10) “[...] o alongamento na ruptura representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura [...]”.

3.1.1.3 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade possui influência direta na rigidez do polímero. Dessa forma, aumenta linearmente com a densidade. Portanto, qualquer variação no processamento ou no pós tratamento, tais como, resfriamento lento ou subsequente tratamento térmico, pode provocar o acréscimo de densidade de cristalinidade, o que aumentará o módulo e a rigidez do polietileno.

Segundo Mano (2003, p. 11),

[...] o módulo de elasticidade é pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. É chamado também de módulo de Young, e se aplica tanto à tração quanto a compressão, referindo-se a área transversal no início do ensaio. [...] os módulos dos polímeros em geral não excedem 500kgf/mm² [...].

3.1.1.4 Resistência à compressão

O corpo de prova é comprimido por uma prensa a uma velocidade constante até o colapso, registrando a tensão e as deformações resultantes do ensaio de compressão.

Conforme Mano (2003, p. 13) “[...] a resistência à compressão é expressa pela tensão máxima que um material rígido suporta sob compressão longitudinal, antes que o material colapse [...]”.

3.1.1.5 Resistência à flexão

A resistência à flexão sobre o corpo de prova é feita com três pontos de apoio. Dois apoios inferiores, separados um do outro a uma distância variável em função da espessura do corpo de prova, e o outro ponto de apoio colocado na parte superior e centralizado em relação aos apoios inferiores.

Ainda conforme Mano (2003, p. 13, 16) “[...] a resistência à flexão representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a dobramento. Aplica-se a materiais rígidos, isto é, aqueles que não vergam excessivamente sob a ação da carga. [...]”.

3.1.1.6 Resistência à fadiga

A resistência à fadiga depende da composição química do polímero e da temperatura, além da frequência do carregamento e amplitude das tensões e das deformações.

Segundo Mano (2003, p. 16),

[...] a resistência à fadiga, ou resistência à flexão dinâmica, exprime a tensão máxima, desenvolvida alternadamente como tração e compressão, a que um material pode resistir quando a peça é exposta a dobramentos e desdobramentos consecutivos. É quantificada pelo número de ciclos suportado pela peça nas condições do método (ASTM D 671) [...].

3.1.1.7 Resistência ao impacto

O estudo da resistência ao impacto é importante em aplicações onde o material polimérico está sujeito a solicitações desse tipo. Nesses ensaios se usa o princípio de absorção de energia, a partir de uma energia potencial de um pêndulo ou da queda de um peso sobre a amostra.

Segundo Canevarolo (2006, p. 207), “[...] o estudo do comportamento sob impacto de materiais poliméricos é de enorme importância, haja visto os grandes números de aplicações práticas sujeitas às solicitações desta ordem, como por exemplo, choques mecânicos em quedas, batidas, etc”.

Sendo assim, a resistência ao impacto é freqüentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais, pois alguns polímeros plásticos são muito frágeis, quando comparados a outros materiais. O ensaio de resistência ao impacto tem o objetivo de comparar materiais para uma determinada aplicação.

Ainda sobre a resistência ao impacto, quando se aumenta a porcentagem de cristalinidade diminui-se a resistência ao impacto e aumenta-se a probabilidade da ocorrência de fratura frágil. Uma redução na massa molar média do plástico proporciona redução na resistência ao impacto.

De acordo com Mano (2003, p. 16),

[...] a resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade muita alta. Uma distinção deve ser feita entre materiais quebradiços ou friáveis, e resistentes ou tenazes. Nas velocidades usuais de aplicação da força, os friáveis têm muito pouca extensibilidade, enquanto que os tenazes têm extensibilidade relativamente alta. [...] observa-se a alta resistência do polietileno de baixa densidade, que deforma porem não quebra; abaixo dele, o polietileno de alta densidade, mais cristalino, também bastante resistente [...].

3.1.2 Propriedades térmicas

As transições térmicas devem ser entendidas como as temperaturas onde ocorrem transições termodinâmicas, importantes no processamento do polímero.

Segundo afirma Mano (2003, p. 18, 19),

[...] as propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material; são mal condutores de calor. A capacidade de transferir calor, isto é, conduzir calor, é medida pela condutividade e pela difusibilidade térmicas. A capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico; as alterações de dimensão, devidas às mudanças de

temperatura, são estimadas através da expansão térmica. Por outro lado, as modificações observadas nos materiais quando sujeitos as variações de temperatura são de grande importância e incluem as temperaturas de fusão cristalina, T_m , e de transição vítrea, T_g [...].

Ainda sobre propriedades térmicas de polímeros argumenta Manhich (2005, p. 35), “[...] as propriedades térmicas são afetadas pelo grau de cristalinidade de forma significativa, e este aspecto determina a utilização desses materiais sob diferentes temperaturas. [...]”.

Dentre as propriedades térmicas, destacam-se:

3.1.2.1 Calor específico

O calor específico é a quantidade de energia requerida para elevar de 1°C a unidade de massa de um material polimérico. Os polímeros plásticos exibem valores entre 0,2 e 0,5, em parte, devido à mobilidade dos segmentos moleculares. Pode-se, assim, calcular o calor específico da amostra do polietileno através de um termograma, pois é possível saber o massa do polímero que está absorvendo a energia conhecida em um intervalo de tempo conhecido. O calor específico de polímeros amorfos aumenta linearmente com a temperatura abaixo e acima da temperatura de transição vítrea, sendo que ao redor dessa temperatura ocorre uma variação brusca da propriedade. Acima do ponto de fusão, o calor específico aumenta, de forma suave, com a temperatura. Desse modo, esta é uma importante característica na escolha de materiais poliméricos de engenharia.

3.1.2.2 Condutividade térmica

Condutividade térmica é a quantidade de calor conduzido por unidade de tempo, através de um volume unitário e que, quando sujeito a uma gradiente de temperatura, sofre a variação de 1°C . Essa propriedade é útil para entender a capacidade que um polímero tem de trocar calor com o meio. Este valor pode sofrer interferência da umidade e da aditivação, quando processado. A condutividade térmica assume um papel crítico no desempenho de vários materiais poliméricos em processos que envolvem altas temperaturas. Em qualquer caso a condutividade térmica dos polímeros é baixa, quando comparada à condutividade térmica dos materiais metálicos. Do ponto de vista de processamento, a baixa condutividade térmica, limita a taxa com a qual o polímero pode ser aquecido e plastificado. Já no resfriamento, a baixa condutividade térmica pode provocar não uniformidade e encolhimento.

Pode-se entender melhor esta propriedade na explicação de Mano (2003, p. 21),

[...] a condutividade térmica mede a quantidade de calor transferido, na unidade de tempo, por unidade de área, através de uma camada de espessura unitária, sendo 1°C a diferença de temperatura entre as faces. Expressa a característica de o material ser bom ou mal condutor de calor. Os polímeros são tipicamente maus condutores, ao contrário dos metais; é bem conhecido que, pelo tato, através da sensação de calor ou frio, pode-se distinguir um plástico de um metal [...].

3.1.2.3 *Expansão térmica*

Normalmente, o coeficiente de expansão térmica tem comportamento linear sob o aumento gradativo da temperatura, mede-se o distanciamento das extremidades do corpo de prova, tendo-se a diferença entre o início e o fim da expansão térmica. Este coeficiente pode mudar em função da umidade, orientação molecular do polímero, cristalização e perda de plastificante durante o processamento.

Ainda segundo Mano (2003, p. 21),

[...] expansão térmica é a propriedade que mede, ou traduz, o volume adicional necessário para acomodar os átomos e moléculas por estarem vibrando mais rápido e com maior amplitude, devido ao aquecimento; é avaliada pelo coeficiente de dilatação térmica linear, que é o alongamento relativo da peça por unidade de temperatura [...].

3.1.2.4 *Fusão cristalina*

A fusão cristalina é a temperatura de transição termodinâmica de primeira ordem e caracterizada por ocorrer nas fases cristalinas. Pertence à classe de polímeros semicristalinos. Esta transição ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes nas macromoléculas. É a temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade e é referida como ponto de fusão do polímero.

Fusão cristalina, conforme explica Manhich (2005, p. 150) é,

[...] toda fusão ocorre quando a energia livre é igual à zero [...] a temperatura de fusão cristalina depende do tamanho dos cristalitos que, por sua vez, dependem da cinética de cristalização. Existe uma distribuição com diferentes tamanhos de cristalitos e como consequência a fusão cristalina ocorre dentro de uma faixa de temperatura (+ ou - 10°C) [...].

3.1.2.5 Transição vítrea

Em baixas temperaturas, a cadeia polimérica não tem mobilidade suficiente para permitir grandes deformações, e o comportamento do polímero é rígido, chamado vítreo, pois parece com o vidro.

Já em temperaturas intermediárias, o comportamento do polímero é o de uma situação de mobilidade parcial, formando um estado borrachoso, pois lembra o comportamento de uma borracha vulcanizada.

Sob altas temperaturas, todas as cadeias são flexíveis, podendo escoar umas sobre as outras. Este comportamento, dito viscoso, é característico dos fluidos que têm suas moléculas livres para se movimentar.

Segundo Canevarolo Junior (2006, p. 220),

[...] os polímeros quando utilizados na forma de peças prontas, normalmente estão no estado vítreo (se quer uma peça rígida) ou no borrachoso (se alguma flexibilidade é requerida). Por outro lado, todos são processados no estado viscoso (dito amolecido).

É por isso que a temperatura tem tanta importância, desde a produção até a execução dos ensaios, e deve ser monitorada de forma eficiente para evitar alterações indesejadas.

Temperatura de transição vítrea, também conhecida como transição termodinâmica de segunda ordem, é caracterizada por ocorrer nas regiões amorfas. Devido ao fato desta temperatura estar relacionada com a temperatura limite de trabalho dos materiais poliméricos, algumas propriedades, como o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, índice de refração, calor específico, dentre outras, são influenciadas por este parâmetro.

A transição vítrea para Mano (2003, p. 25) é,

[...] é de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primária se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares, e o material torna-se mais rígido [...]. (MANO, 2003, p. 25)

3.1.3 Propriedades elétricas

A condução elétrica em polímeros é um fenômeno de tamanha importância, que acaba por determinar o uso desses materiais em aplicações de engenharia. A principal utilidade de um isolante é a de separar física e eletricamente os componentes de um sistema entre eles, ou

em relação ao solo. O isolante elétrico deve, portanto, possuir propriedades mecânicas adequadas para suportar o sistema, suportar a temperatura de uso, possuir alta rigidez dielétrica, e ainda pequena condutividade para minimizar o aquecimento térmico e as perdas dielétricas. O polietileno é um excelente isolante elétrico.

Assim como os polímeros são maus condutores de calor, também são maus condutores de eletricidade.

A importância das propriedades elétricas segundo avalia Mano (2003, p. 27, 28),

[...] a maioria das propriedades elétricas desses isolantes é função da temperatura. Isto é particularmente importante em sistemas eletrônicos modernos, que muitas vezes têm de operar a altas temperaturas. Dependendo do material, as propriedades podem variar gradualmente numa dada direção com a temperatura, podem alternar-se algum grau ao longo de uma faixa, ou podem mudar drasticamente, além da faixa crítica [...].

A correlação atividade molecular - propriedade elétrica pode fornecer informações importantes sobre as propriedades reológicas, ópticas e térmicas dos polímeros. Assim, as características elétricas, que se destacam nos materiais poliméricos, que são de suma importância na escolha desses materiais, são: rigidez dielétrica, que indica em que grau um polímero é isolante e é medida pela tensão elétrica que o polímero pode suportar, antes da ocorrência de perda das propriedades isolantes; resistividade volumétrica, que é a medida volumétrica entre as faces de uma unidade cúbica, para um dado material e uma dada temperatura, medindo-se a resistência do material isolante; constante dielétrica, característica correlacionada à energia eletrostática que pode ser armazenada em um capacitor que tem o material como dielétrico; fator de potência, que é a razão entre a potência dissipada pelo material isolante e a máxima potência que seria fornecida ao sistema, mantendo-se os mesmos valores de diferença de potencial e intensidade de corrente e resistência ao arco, que é a medida das condições de perda das propriedades dielétricas ao longo da superfície de um isolante, causada pela formação de caminhos condutivos na superfície do material.

3.1.4 Propriedades óticas

Os polímeros não absorvem significativamente a luz, e em consequência disso, são transparentes. Contudo, podem-se usar aditivos, no processamento, se obter esta absorção. Os mais importantes são os corantes, os solúveis, e os pigmentos insolúveis, que absorvem em

bandas específicas do espectro luminoso, alterando a composição do espectro luminoso. (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

As propriedades ópticas dos polímeros podem informar sobre a estrutura e ordenação moleculares, bem como sobre a existência de tensões sob deformação. Os polímeros amorfos puros são transparentes, e os polímeros cristalinos, podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do grau de cristalinidade, do tamanho dos cristais e da posição relativa entre eles. As principais propriedades ópticas dos materiais poliméricos são: transparência e índice de refração.

3.1.4.1 Transparência

O grau de transmissão de luz é indicado pelo termo transparência, que significa a capacidade de transmitir uma imagem clara, segundo esclarece (MANO, 2003, p.32),

[...] a transparência à luz visível é apresentada por polímeros amorfos ou com muito baixo grau de cristalinidade. É quantitativamente expressa pela transmitância, que é a razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio e a quantidade de luz que incide perpendicularmente à superfície; pode alcançar até 92% nos plásticos comuns. A quantidade de luz restante é refletida à superfície ou absorvida dentro do material transparente. A presença de inclusões muito pequenas, ou de cristalitos, torna o material semitransparente, pois essas partículas atuam espalhando a luz. Materiais poliméricos muito cristalinos tornam-se translúcidos ou semitransparentes, ou mesmo opacos [...].

3.1.4.2 Índice de refração

Quando a luz se propaga, do ar para um material transparente, formando um ângulo, a luz é refratada, isto é, seu caminho é alterado. Assim, a identificação dos polímeros e aditivos pode ser facilitada pela determinação do respectivo índice de refração. Esta determinação deve ser feita com o uso do microscópio de campo claro, dispondo de conjuntos de líquidos-padrão com o índice de refração adequado para os materiais em análise. (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Índice de refração segundo Mano, (2003, p. 32) é,

[...] a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo [...] e a velocidade em um dado meio. O que se determina é a diminuição da velocidade da luz quando passa do vácuo para um meio transparente e ópticamente isotrópico. O índice de refração está relacionado ao desvio que ocorre quando o raio de luz passa em um ângulo inclinado de um meio para outro; é definido pela razão entre os senos dos ângulos de incidência e de refração [...].

3.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Dentre as propriedades químicas mais importantes dos materiais poliméricos, diretamente relacionadas às suas aplicações, estão à resistência à oxidação, ao calor, às radiações ultravioletas, à água, a ácidos e bases, a solventes e a outros reagentes.

3.2.1 Resistência à oxidação

A resistência à oxidação dos polímeros é uma medida da lentidão da reação com o oxigênio, que costuma ser lenta em temperatura ambiente, mas se acelera de forma comprometedoramente em temperaturas elevadas no seu processamento. Esta reação pode gerar produtos carbonilados, os quais alteram a cor do produto final, decaindo sua qualidade.

Conforme explica Paoli, (2009, p. 56),

[...] A molécula de oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de orbitais Moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamada de orbital antiligante. Desta maneira, do ponto de vista da reatividade química, o oxigênio se comporta como diradical. Tendo dois elétrons não compartilhados, podemos esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila.

Resistência à oxidação, segundo Mano (2003, p.36) é,

[...] uma das propriedades mais procuradas nos polímeros [...]. [...] Esta resistência é mais encontrada nas macromoléculas saturadas (isto é, contendo apenas ligações simples entre átomos de carbono), como a das poliolefinas (polietileno, polipropileno, poliisobutileno) [...].

3.2.2 Resistência à degradação térmica

A extrusão de um polímero, na presença de oxigênio, pode gerar a cisão da cadeia, com formação de grupos redutores da viscosidade do fundido, provocando assim, uma degradação termomecânica durante o processamento.

Explica Mano, (2003, p. 36),

[...] a exposição de polímeros ao calor em presença de ar causa a sua maior degradação, dependendo da estrutura do polímero; envolve reações químicas às vezes bastante complexas. Essas reações são causadas pela formação de radicais livres na molécula, frequentemente com a interveniência do oxigênio, gerando

radicais livres pela ruptura das ligações covalente dos átomos nas cadeias macromoleculares insaturadas, ou nas cadeias contendo átomos de carbono terciário; nestes pontos, há maior facilidade de formação de hidropéroxidos, de rápida decomposição, causando a cisão das ligações covalentes carbono-carbono [...].

3.2.3 Resistência às radiações ultravioleta

Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros é a radiação ultravioleta, com comprimentos de onda, localizados entre 100 e 400nm, que corresponde a cerca de aproximadamente 5% da radiação solar. Parte da radiação solar é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície terrestre é 290nm. A absorção desta radiação por grupos específicos do polímero causa um aumento na excitação eletrônica, podendo resultar em cisão molecular. Em presença de oxigênio, tem-se a fotooxidação, que apresenta características muito semelhantes à oxidação. A diferença fundamental entre os processos de termo e fotooxidação está na etapa de iniciação. As etapas seguintes de oxidação são as mesmas da termooxidação e provocam no polímero uma grande deterioração nas propriedades físicas e na aparência superficial.

Em função de sua estrutura química, cada polímero apresenta uma sensibilidade espectral diferente. Isto significa que cada material absorve radiação ultravioleta com comprimento de onda específico.

Sendo assim, Mano, (2003, p. 38) define que,

[...] as macromoléculas de estrutura insaturada apresentam baixa resistência às radiações ultravioleta, que são absorvidas, gerando facilmente radicais livres, os quais atuam de forma semelhantes ao que foi descrito no tópico anterior. Esse fenômeno ocorre na exposição de plásticos à luz solar. Por exemplo, a formação de fissuras e rachaduras, com a fragmentação do [...] polietileno de baixa densidade, quando expostos prolongadamente à luz do dia [...].

3.2.4 Resistência à água, a ácidos, às bases, aos solventes e reagentes

Para Mano, (2003, p. 38),

[...] a resistência à água em polímeros é avaliada pela absorção de umidade, que aumenta as dimensões da peça, o que prejudica a aplicação em trabalhos de precisão. Além disso, a variação do teor de umidade pode provocar uma rede de microfaturas na superfície dos artefatos, e altera suas propriedades elétricas e mecânicas [...].

Mano (2003, p. 38) aponta que “[...] o contato com ácidos em geral, em meio aquoso, pode causar a parcial destruição das moléculas poliméricas, se houver nelas grupamentos sensíveis à reação com os mesmos [...]”.

Sobre a resistência às bases, ainda de acordo com Mano (2003, p. 39) “[...] as soluções alcalinas (básicas), usualmente aquosas, em maior ou menor concentração, são bastante agressivas aos polímeros cuja estrutura apresente certos grupamentos, como carboxila, hidroxila, fenólica e éster [...]”.

A resistência aos solventes e reagentes está ligada à solubilidade, que por sua vez, depende das interações intermoleculares dos polímeros. Assim afirma Mano, (2003, p. 40),

[...] a solubilidade depende fundamentalmente da interação das moléculas do soluto com o solvente. Quando as moléculas do solvente são mais afins com o polímero do que com elas próprias, podem penetrar entre as cadeias das macromoléculas, gerando interações de caráter físico-químico. Forças intermoleculares, como pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo ou mesmo forças de Van der Waals, permitem a dispersão, a nível molecular, dos polímeros, isto é, a sua dissolução [...].

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.

3.2.5 Inflamabilidade

A inflamabilidade dos polímeros é uma propriedade de grande importância. Quando um polímero orgânico é aquecido, ele vai, progressivamente, sofrendo modificações, em princípio físicas, e depois químicas, terminando por sofrer decomposição total em produtos voláteis. Conforme a natureza química de cada polímero, a decomposição térmica pode ser facilitada ou dificultada. Polímeros com fácil decomposição nem permitem a quantificação da propriedade, pela rapidez da combustão. Os que apresentam maior dificuldade na decomposição são os que possuem maior retardo na combustão.

4 POLIETILENO

O polietileno foi descoberto em 1933, na Inglaterra, país, que, na época desenvolvia pesquisas sobre os efeitos de altas pressões nas reações químicas. Uma das experiências consistia em submeter o etileno e o benzaldeído a 1.400 atmosferas e 170 C°. Após o término desta, foi encontrado, nas paredes do reator, um sólido branco, sendo identificado como polietileno. Atualmente, é um dos polímeros plásticos mais vendidos, devido às suas características e sua alta versatilidade. O polietileno pode se apresentar translúcido ou quase transparente, rígido ou flexível, natural ou pigmentado. É de fácil processamento e ainda apresenta o diferencial de ser atóxico.

A obtenção do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno, que se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno se abre e dois dos elétrons, originalmente nessa ligação, são usados para formar uma nova ligação simples, C – C com duas outras moléculas de etileno, de forma a se obter macromoléculas de massa molecular elevada, classificando-o de polímero.

O polietileno é um sólido cristalino que, em sua maior parte, pode ser considerado flexível. Assim, suas propriedades são consideradas altamente influenciáveis pela relação entre as partes cristalina e amorfa da cadeia. As menores estruturas cristalinas são chamadas de lamelas. A fase cristalina fornece rigidez a uma alta temperatura de amolecimento, ao passo que a fases amorfas, que são relativamente flexíveis, providenciam resistência ao impacto e flexibilidade.

O polietileno possui uma das mais simples estruturas entre os polímeros existentes, o que lhe confere uma versatilidade em relação à variedade dos processos de transformação e aplicação, obtendo características próprias de densidade, massa molecular e distribuição de massa molecular.

Em função de suas inúmeras características, o polietileno está freqüentemente acompanhado por expressões como: de baixa densidade, de alta densidade, de baixa pressão, de alta pressão, de baixo ponto de fusão, de alto ponto de fusão, e assim, de acordo com estas características e propriedades, pode-se classificá-lo em vários grupos. A mais importante, porém, é a classificação do polietileno em baixa (PEBD) e de alta densidade (PEAD).

O monômero para ambos os polímeros é o mesmo: o etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), um dos monômeros de menor massa molecular, sendo uma estrutura pequena, plana e simétrica. O fato de sua dupla ligação ser eletronicamente compensada a torna perfeitamente apolar, sendo este um dos motivos que explicam a baixa reatividade do etileno. Esta estabilidade explica por

que as primeiras tentativas para polimerizá-lo só resultaram em polímeros de baixa massa molecular.

Em química orgânica, os *átomos* de carbono ligados a uma cadeia, não formando parte dela, são ramificações, e a molécula é considerada ramificada. Porém, em química de polímeros, as ramificações estão formadas por *monômeros* ligados à cadeia principal sem fazer parte dela (as ramificações são monômeros, oligômeros ou polímeros); assim, os polímeros são considerados ramificados.

4.1 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino, cuja temperatura de fusão está na região entre 110 a 115 °C.

O processo de produção de (PEBD), geralmente é feito a partir do gás etileno em reator, sob pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C, utilizando o oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos como iniciadores. Como solventes são utilizados o benzeno e o clorobenzeno. Esta reação é altamente exotérmica e assim, uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões, é que conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polietileno de baixa densidade, conforme ilustra a Figura 4.

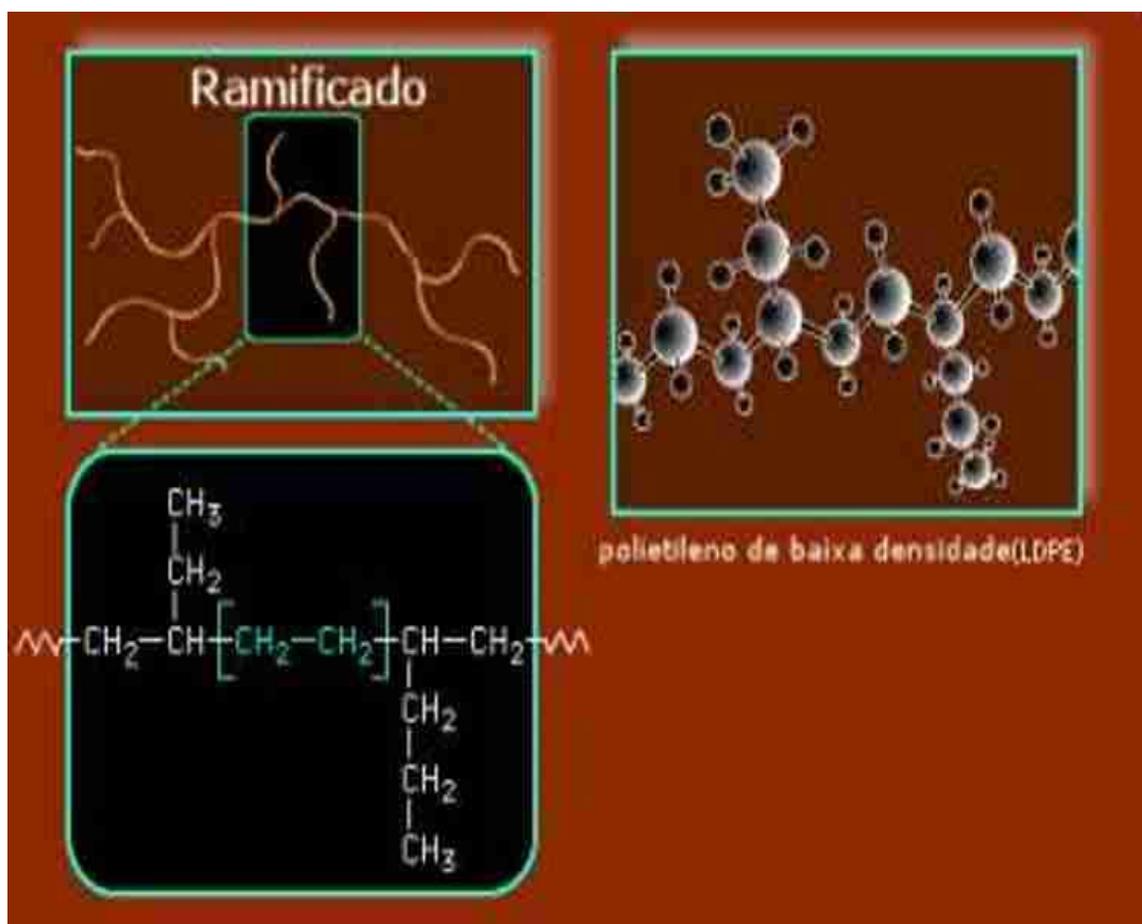


Figura 4- Polietileno de baixa densidade

Fonte: Disponível em: < www.portalsãofrancisco.com.br >. Acesso em: 15 jun.2010.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas e também em revestimento de fios e cabos.

4.1.1 Propriedades físicas do polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) contém combinação única de propriedades como: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis.

O polietileno de baixa densidade tem ponto de fusão de 83 a 130°C, um grau de cristalização entre 45 a 74%, e densidade entre 0,910 a 0,924g/cm³.

As diferenças no processamento do polietileno nas indústrias, quanto à qualidade do produto e produção em larga escala, dependem da influência do efeito do grau de cristalinidade e da morfologia cristalina no comportamento da tração do polietileno, podendo haver comparação entre as características do polietileno de baixa densidade (PEBD), com aproximadamente 50% de cristalinidade, e o polietileno de alta densidade (PEAD), com aproximadamente 80% de cristalinidade. O PEBD apresenta ramificações em suas cadeias moleculares, enquanto o PEAD apresenta, predominantemente, cadeias lineares. A presença das ramificações no PEBD dificulta o processo de cristalização, tornando o polímero menos cristalino, e com cristalitos com perfeição menor. Consequentemente, a sua densidade também é menor.

O PEBD apresenta módulo elástico de tensão no escoamento e deformação na comparação com o PEAD, como resultado das diferenças estruturais destes polímeros, conforme mostra a Figura 5.

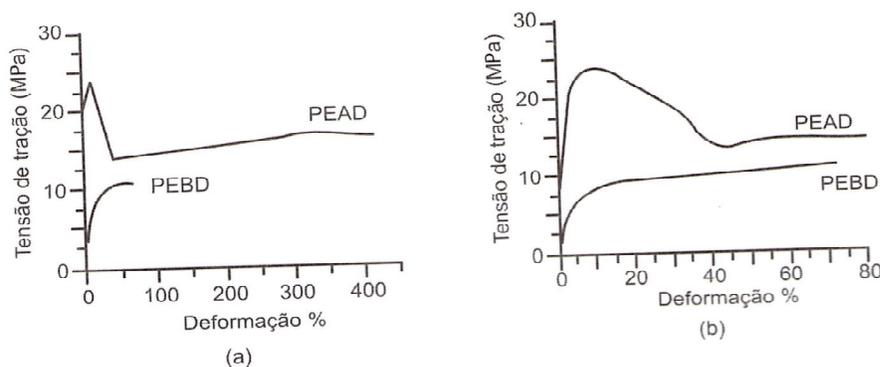


Figura 5 - Curvas de tensão versus deformação para polímeros de PEBD e PEAD em tração. (a) curva original; (b) ampliação.

Fonte: CANEVAROLO JUNIOR, 2003, p. 357.

O pequeno grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade é dado pela presença de ramificações de cadeia amplas. Ou seja, existem cadeias laterais fora da cadeia principal do polímero, como ramais curtos que se dividem a partir de uma linha principal. Esses ramos inibem a formação de regiões cristalinas no estado sólido e provocam uma grande deformidade do polímero no estado borrachoso. Esta propriedade permite a transformação do PEBD pelo processo de extrusão por sopro.

4.1.2 Propriedades químicas do polietileno de baixa densidade

A resistência química do polietileno de baixa densidade é grande. Costuma ser atacado bem lentamente, por agentes oxidantes e ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas sendo pouco solúvel em solventes polares, como álcoois e cetonas. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento à temperatura ambiente. Possui uma alta resistência à água, mas quando comparado com outros polímeros, sua permeabilidade é baixa. Porém, apresenta fraca resistência à ação de radiações ultravioletas, sensíveis a estresse ambiental, é inflamável e tem alta permeabilidade a gases.

A maior parte do PEBD se usa em: folhas flexíveis (agricultura, construção e sacos industriais), folhas de alta transparência, folhas termo contráteis, revestimento de papelão, dentre outros.

No PEBD, as cadeias são estendidas com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligados às zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais de cadeia.

As propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero.

4.2. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um material que apresenta uma propriedade única entre os termoplásticos: a de atoxicidade. Esta característica o recomenda para o uso em contato com alimentos. Impermeabilidade a líquidos e gases, com absorção de umidade praticamente nula, excelente resistência química, e baixo coeficiente de atrito são algumas de suas características.

As aplicações do PEAD são amplas, sendo utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo assim, os processamentos por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Figura 6.

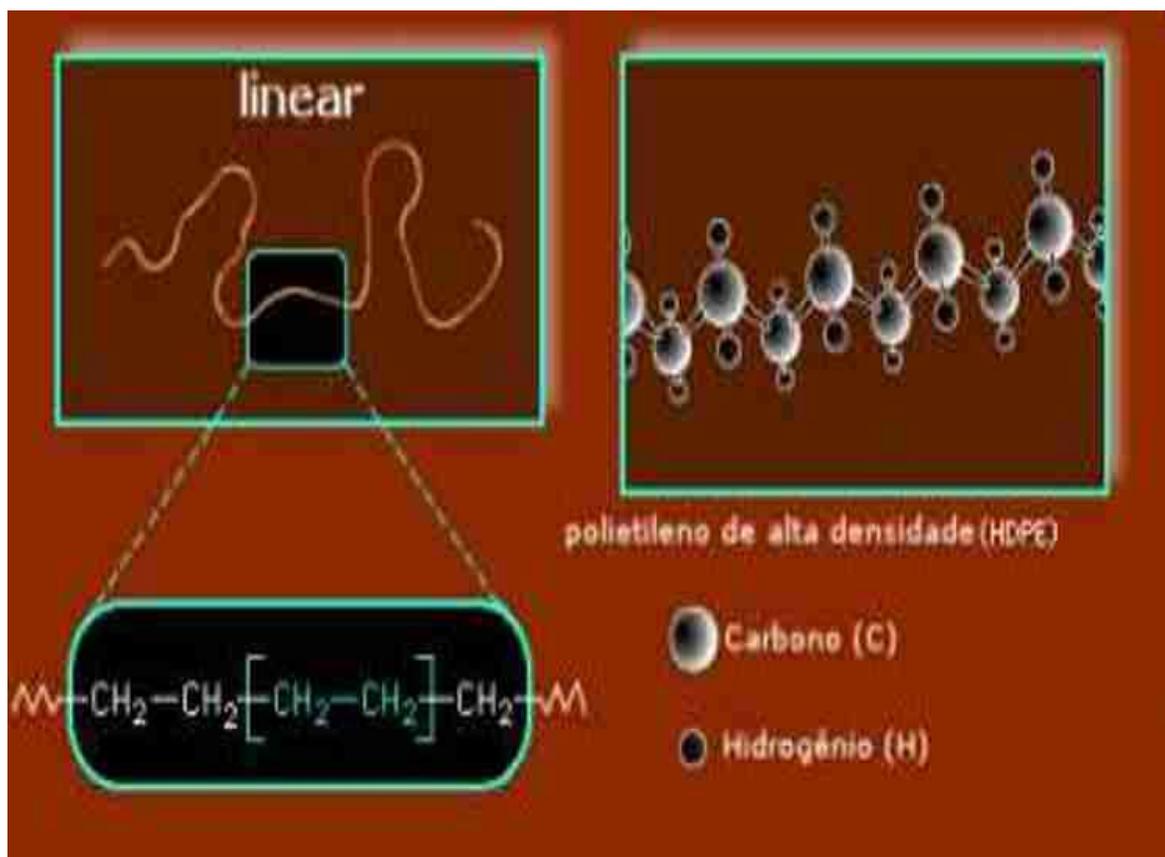


Figura 6- Polietileno de alta densidade

Fonte: Disponível em: < www.portalsãofrancisco.com.br >. Acesso em: 15 jun.2010.

4.2.1 Propriedades físicas do polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) é sintetizado por catalisadores de coordenação ou óxidos metálicos em baixa pressão, formando cadeias com ramificações em menor número e comprimento.

As propriedades mais relevantes do PEAD são: elevada resistência mecânica e elevadas características de rigidez, fluência, impacto, boa resistência dielétrica e baixo coeficiente de atrito.

Com maior ou menor complexidade, pode-se processar o polietileno com as cadeias ramificadas, citando o PEAD, que de acordo com Canevarolo Junior (2002, p. 43), “[...] durante a polimerização, produz ligações laterais como resultado das reações de transferência intramolecular de hidrogênio (gerando ramificações longas) e reações do tipo “backbiting”, gerando ramificações curtas do tipo etil ou butil”.

Ainda sobre a conceituação de cadeias ramificadas no polietileno de alta densidade (PEAD), afirma Akcelrud (2007, p. 28),

[...] a presença dos ramos é responsável pelas diferenças em propriedades físicas encontradas entre os diversos tipos de polietileno, tais como densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade do fundido. O principal efeito das cadeias laterais é inibir a cristalização e plastificar internamente o polímero. Assim, quanto maior for o grau de ramificação, menor a cristalinidade e menor as coesões intermoleculares. O polietileno de baixa densidade (low density polyethylene-LDPE) apresenta em média três ramificações longas e vinte a trinta ramificações curtas (metila, etila, butila, amila) a cada 1.000 átomos de carbono. O polietileno de alta densidade (high density polyethylene-HDPE) não apresenta ramificações longas, apenas curtas [...].

Também sobre polietileno ramificado explica Manrich, (2005, p. 29),

[...] PE ramificado (LDPE) tem menor cristalinidade, menor temperatura de amolecimento Vicat, quando comparado com o HDPE [...].
[...] a cristalinidade é afetada por diversas variáveis do polímero e da cinética de cristalização (T, t), [...] comparar dois tipos de polietileno: o de alta densidade (HDPE), que é linear, e o de baixa densidade (LDPE), que possui ramificações. As ramificações do LDPE impedem o ordenamento eficiente e rápido das moléculas durante a cristalização, e, como consequência, observa-se que este apresenta uma porcentagem de cristalinidade com variações entre 40 e 65%. Por outro lado, o HDPE tem cristalinidade entre 85 e 95%, dependendo ainda do peso molecular e sua distribuição, além das condições da cinética de cristalização. Este último possui maior mobilidade e não possui ramificações, tendo maior facilidade de movimentar-se entre outras cadeias e participar da formação da região ordenada [...].
(MANRICH, 2005, p. 29, 35)

A síntese do polietileno de alta densidade (PEAD) obedece a condições menos extremas que o polietileno de baixa densidade (PEBD), e sua polimerização ocorre em ambientes de baixa pressão e temperaturas em torno de 50°C a 70°C.

O PEAD com o ponto de fusão em temperatura maior, entre 130 a 141°C, tem um grau de cristalinidade maior entre 65 a 95%, e sua densidade – entre 0,941 a 0,959g/cm³. Assim, o polietileno (PEAD), considerado como polímero semicristalino, tem limitado seu uso em altas temperaturas.

A fusão no PEAD ocorre em temperatura mais elevada, por possuir maior cristalinidade em relação ao PEBD. Portanto a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias são mais eficientes e as forças intermoleculares (forças de Van der Waals) agem mais intensamente.

Uma propriedade interessante do polietileno no estado fundido é sua alta viscosidade logo acima da temperatura de fusão. Como nestes polímeros (poliolefinas) predominam forças secundárias fracas, elas perduram após a fusão cristalina, mantendo ainda uma alta densidade

de energia coesiva, sendo adequado processar o polietileno de alta densidade (PEAD), portanto, somente em temperaturas em torno de 180°C (faixa entre 160°C e 250°C), onde a viscosidade permite boa processabilidade e conformação. São polímeros que também se cristalizam mais rapidamente sob quaisquer condições de temperatura e pressão. O PEAD sempre vai apresentar alto grau de cristalinidade (em torno de 90 %), mesmo sob resfriamento agressivo, influenciando, assim, no processamento.

As propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e massa molecular do polímero.

Valores típicos de rigidez dielétrica para o polietileno de alta densidade são de 20-22 kV/mm e para o polietileno de baixa densidade é de 20-22KV/mm.

O índice de refração do polietileno de alta densidade é de 1,545 e o de baixa densidade é de 1,51, tendo assim, pouca diferença de refração ótica.

4.2.2 Propriedades químicas do polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) possui elevada resistência química, sendo ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida quanto gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases como CO₂, O₂, N₂, em comparação com o PEBD.

O PEAD é um polímero que apresenta como principal característica a atoxidade e o baixo coeficiente de atrito, permitindo o contato e corte de alimentos. Possui, também, alta resistência aos ácidos e solventes, é fisiologicamente inofensivo e apresenta boa resistência à abrasão.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os pontos relevantes sobre o polietileno, que foram enfocados neste trabalho, são as suas características estruturais e suas propriedades. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica, que resultam das ligações e das estruturas de suas moléculas e definem o comportamento do produto final, em que o polietileno é utilizado. Uma pequena variação na sua conformação estrutural causa grande mudança em suas propriedades.

Ao complementar as informações sobre a composição química e à estrutura molecular de um polímero, as quais podem afetar substancialmente suas características e propriedades, conclui-se, que o polietileno de baixa densidade, em sua estrutura possui cadeia mais ramificada, o que lhe confere menor temperatura de amolecimento e menor resistência física. Já polietileno de alta densidade (PEAD), com uma estrutura mais linear, é mais cristalino, mais rígido e mais resistente mecanicamente.

Sobre o efeito do grau de cristalinidade e densidade nas propriedades dos polímeros, o aumento da densidade causa alterações nas suas propriedades, diminuindo assim a permeabilidade a gases, fluidez e resistência ao impacto e aumentando a resistência à tração, alongamento a ruptura, rigidez e distorção ao calor.

Em relação aos processos industriais, vale à pena ressaltar que o grande avanço do setor, dar-se-á, não somente pelo desenvolvimento tecnológico, mas também no que se refere às pesquisas envolvendo as propriedades físicas e químicas dos polímeros.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos, SP: EduFSCar, 2005.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

_____. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Blücher, 2007.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.

POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE. **Portal São Francisco**, 2010. Disponível em: <<http://www.portalsãofrancisco.com.br>>. Acesso em: 15 jun.2010.

POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE. **Portal São Francisco**, 2010. Disponível em: <<http://www.portalsãofrancisco.com.br>>. Acesso em: 15 jun.2010.