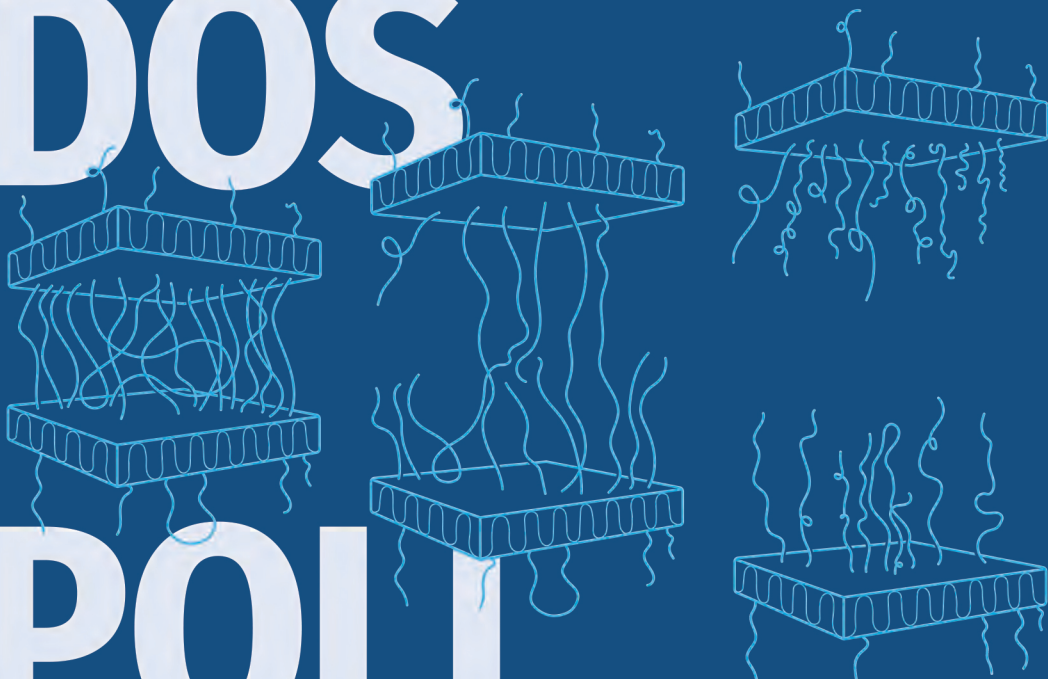


EDER HENRIQUE C. FERREIRA · GUILHERMINO J. MACÊDO FECHINE

FÍSICA DOS



POLI ETILENOS

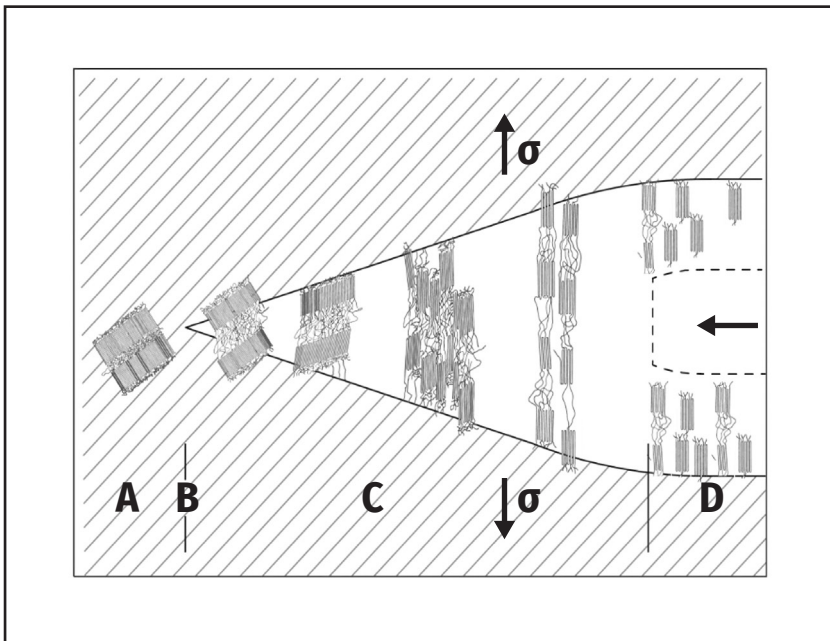
Uma abordagem baseada
na microestrutura e nas
propriedades mecânicas



Editora
Mackenzie

FÍSICA DOS POLIETILENOS

Uma abordagem baseada na microestrutura e nas propriedades mecânicas



Coleção AcadeMack

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

Reitor Marco Tullio de Castro Vasconcelos

EDITORA MACKENZIE

Coordenador John Sydenstricker-Neto

CONSELHO EDITORIAL

Carlos Guilherme Santos Serôa da Mota

Elizeu Coutinho de Macedo

Helena Bonito Pereira

João Baptista Borges Pereira

Jônatas Abdias de Macedo

José Francisco Siqueira Neto

José Paulo Fernandes Júnior

Karl Heinz Kienitz

Luciano Silva

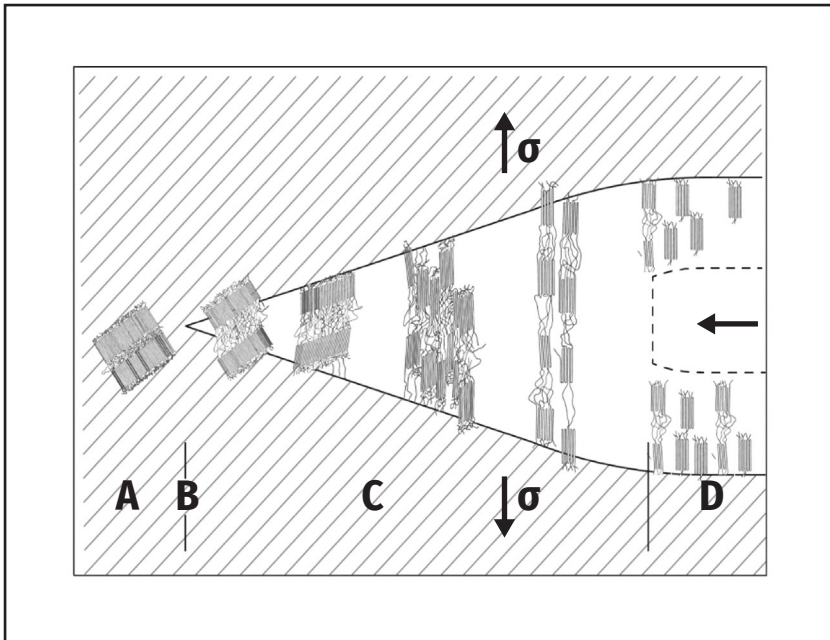
Marcel Mendes

Vladimir Fernandes Maciel

FÍSICA DOS POLIETILENOS

Uma abordagem baseada na microestrutura e nas propriedades mecânicas

Eder Henrique Coelho Ferreira
Guilhermino José Macêdo Fachine



Copyright ©2021 Eder Henrique Coelho Ferreira e Guilhermino José Macêdo Fachine

Todos os direitos reservados à Editora Mackenzie. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida por qualquer meio ou forma sem a prévia autorização da Editora Mackenzie.

Coordenação editorial Andréia Ferreira Cominetti

Preparação de texto Andréia Ferreira Cominetti

Ilustrações Camilla Thais de Meneses Coelho e Kevin Mateus de Meneses Ladim

Projeto gráfico e diagramação Pedro Videira Pancheri

Revisão Ana Claudia de Mauro

Estagiários editoriais Julia Lins Reis e Pietro Menezes Silva

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F383f Ferreira, Eder Coelho.
Física dos polietilenos : uma abordagem baseada na
microestrutura e nas propriedades mecânicas. / Eder Coelho
Ferreira, Guilhermino José Macêdo Fachine. – 1. ed. – São Paulo :
Editora Mackenzie, 2021.
132 p : il ; 23 cm. – (Coleção AcadeMack ; 47).

Inclui referências bibliográficas e índice.
ISBN 978-65-5545-452-9

1. Polietileno. 2. Estrutura molecular. 3. Microestrutura.
4. Termoplásticos. 5. Polímero. I. Fachine, Guilhermino José
Macêdo. II. Título. III. Série.

CDD 668.4234

Bibliotecária Responsável: Jaqueline Bay Inacio Duarte- CRB 8/9509

EDITORA MACKENZIE

Rua da Consolação, 930

Edifício João Calvino

São Paulo – SP – CEP: 01302-907

Tel.: +55 (11) 2114-8774

editora@mackenzie.br

www.mackenzie.br/editora

EDITORA AFILIADA



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Camilla Thais de Meneses Coelho e a Kevin Mateus de Meneses Ladim pelas ilustrações. Ao MackGraphe, pelo acesso para a realização de análises complementares para esta obra. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pelo financiamento à pesquisa enquanto escrevamos este livro (Processo 2019/13416-7). À Universidade Presbiteriana Mackenzie, pela infraestrutura e o suporte para que esta obra fosse publicada.

SUMÁRIO

Prefácio	9
<i>Laura Hecker de Carvalho</i>	
Introdução	13
Microestrutura dos polietilenos	19
2.1 Influência da estrutura molecular do polietileno na cristalização	20
2.2 Conformação molecular dos polietilenos nas fases cristalina e amorfa	22
2.3 Dimensão da macromolécula	25
2.4 Conhecendo a estrutura do polietileno	27
Fusão, cristalização e recozimento dos polietilenos	37
3.1 Cristalização dos polietilenos	38
3.1.1 Nucleação homogênea	39
3.1.2 Nucleação heterogênea	50
3.2 Fusão dos polietilenos	54
3.3 Recozimento	57
Relaxações moleculares dos polietilenos	61
4.1 Relaxações moleculares dos polietilenos	61
Propriedades mecânicas dos polietilenos	75
5.1 Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração	75

5.1.1	<i>Módulo elástico</i>	76
5.1.2	<i>Tensão de escoamento</i>	80
5.1.3	<i>Módulo hardening, tensão e deformação de ruptura</i>	87
5.2	Tenacidade	91
5.3	Dureza	96
5.4	Propriedades tribológicas	98
Mecanismo de fratura dos polietilenos		103
6.1	Microfissuramento (<i>crazing</i>)	103
6.2	Bandas de cisalhamento (<i>shear band</i>)	106
6.3	Transição dúctil-frágil do polietileno	107
6.4	Cavitação	111
Referências		115
Índice		127

1

INTRODUÇÃO

O polietileno (PE) é o polímero de maior volume fabricado no mundo. Desde que o PE foi inserido no mercado, há aproximadamente 80 anos, seu consumo tem crescido continuamente (DOBBIN, 2017). Em 2018, a IHS Markit reportou que a demanda global de polietileno excedeu 100 milhões de toneladas (MENACHERY, 2018). Para 2022, a projeção de demanda é de 117 milhões de toneladas (GARSIDE, 2018). A *Fortune Business Insights* tem estimado que o mercado de PE atingirá US\$ 143,30 bilhões, decorrentes da demanda crescente nos últimos anos (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2019). Só no Brasil, a Braskem, petroquímica nacional, tem capacidade instalada no país para produzir 3,255 milhões de toneladas de polietileno por ano (PIGNATA; BACARIN; BASSO; PICARELLI, 2020). Dessa quantidade, 200 mil toneladas correspondem ao polietileno verde (biopolímero), um polímero ambientalmente mais amigável (PIGNATA; BACARIN; BASSO; PICARELLI, 2020).

Produzido a partir da cana-de-açúcar, o polietileno verde é uma matéria-prima renovável, ao passo que os outros polietilenos tradicionais derivam de matérias-primas de fonte fóssil, como petróleo

ou gás natural (BRASKEM, 2021). Ambientalmente, o polietileno verde é mais atrativo, pois durante a produção ocorre a captura e a fixação de gás carbônico da atmosfera pela cana-de-açúcar, colaborando para a redução da emissão dos gases causadores do efeito estufa (BRASKEM, 2021). Do ponto de vista de estrutura química e propriedades físicas, o polietileno verde é similar aos polietilenos tradicionais. Atualmente, estão disponíveis no portfólio de produtos da Braskem, líder mundial no mercado de produção desse biopolímero, as seguintes famílias do polietileno verde: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de baixa densidade (PEBD) (BRASKEM, 2021).

A alta demanda atual e futura dos polietilenos está associada à ampla gama de aplicações. O PE é encontrado na indústria de alimentos, como em embalagens para conservação; na indústria eletrônica, em cabeamentos de alta tensão, sistemas de fibra ótica e redes de comunicação digital; na construção civil, como em tubulações e caixas d'água; em bens domésticos, na produção de brinquedos, recipientes, sacolas, garrafas etc.; na indústria mecânica, em rolamentos, engrenagens, tanques de armazenamento e como revestimento para funis de minérios e caçamba basculante; na indústria de componentes hospitalares para a fabricação de utensílios e como parte de componentes de implantes de quadris e joelhos.

Existem vários tipos de polietileno com características e propriedades diferentes, o que possibilita seu emprego em diversas aplicações. Os principais tipos de polietileno são polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM). Nota-se que a nomenclatura dos tipos de polietileno é dada de acordo com, pelo menos, uma de suas características. O PEAD, o PELBD e o PEBD, por exemplo, são assim nomeados por sua densidade; já o PEUAMM, por sua altíssima massa molar.

Cientificamente, os polietilenos são apropriadamente descritos como PEs lineares e PEs ramificados (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). A Figura 1 mostra uma macromolécula do PE linear e ramificado (PEAD, PEBD e PELBD). Nota-se que a diferença entre o PEBD e o PELBD está no tamanho e na quantidade das ramificações, e que o PEAD praticamente não possui ramificações:

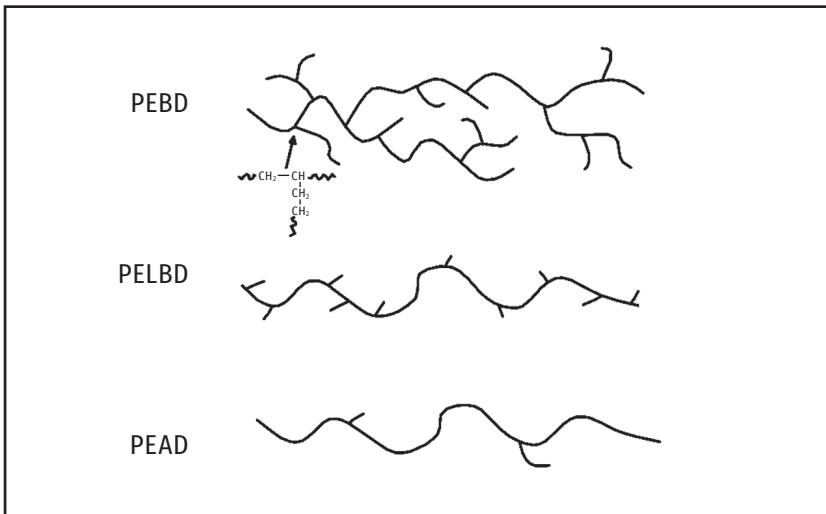


Figura 1 Ilustração da macromolécula do PEBD, do PELBD e do PEAD.

FONTE Elaborado pelos autores.

O PEBD e o PEAD são muitas vezes usados, respectivamente, como sinônimo de PE ramificado e de PE linear. Isso ocorre porque a ramificação da cadeia polimérica reduz a fração cristalina (fase altamente empacotada) e aumenta a fração amorfa (fase pouco empacotada), consequentemente reduzindo a densidade dos polímeros. O PEBD tem grau de cristalinidade menor do que o PEAD e, por essa razão, é chamado PE de Baixa Densidade, enquanto o outro é denominado PE de Alta Densidade. No entanto, nem todo polietileno com baixa densidade/grau de cristalinidade é um PE ramificado. Isso se deve ao fato de a ramificação não ser o único fator, tratando-se da característica da macromolécula, que influencia o grau de cristali-

dade/densidade do polímero. A massa molar (MM) também interfere na densidade dos polímeros. Por exemplo, o PEUAMM é um PE linear e apresenta baixa densidade/grau de cristalinidade comparado ao PEAD. A extrema MM (comprimento da macromolécula) desse polímero reduz a capacidade do material atingir alta cristalinidade, portanto, conceitualmente, a densidade dos polímeros está associada diretamente ao grau de cristalinidade, e não à ramificação. Outros fatores, como a taxa de resfriamento e a irregularidade na cadeia (alteração na estrutura química), podem reduzir o grau de cristalinidade e, conseqüentemente, a densidade. Essas relações de causa e efeito serão discutidas detalhadamente ao longo desta obra. O que o leitor precisa saber agora é que, em nível molecular, só existem dois polietilenos: o linear e o ramificado. A variação da MM, do grau de ramificação e do tamanho da cadeia ramificada possibilita as diversas variedades de características, propriedades e nomenclaturas do PE. A Tabela 1 mostra algumas das propriedades físicas e mecânicas de alguns PEs. Observa-se que eles apresentam valores bastante diferentes entre si, ainda que todos sejam polietilenos.

Tabela 1 Propriedades físicas e mecânicas dos polietilenos.

PROPRIEDADES	PEAD	PEBD	PELBD	PEUAMM	TESTES
Massa molar (10^6 g/mol)		0,05-0,25		2-6	-
Temperatura de fusão (°C)	128-135	102-112	120-130	125-138	-
Densidade (g/cm ³)	≥ 0,941	0,910-0,925	0,92-0,94	0,928-0,941	-
Grau de cristalinidade (%)	30-95	33-53	33-53	39-75	-

(CONTINUA)

PROPRIEDADES	PEAD	PEBD	PELBD	PEUAMM	TESTES
Módulo elástico (MPa)	900-1200	102-310	137-520	492-580	D (53455) (ASTM)
Tensão de escoamento (MPa)	28-40	6,2-11,5	9-20	21-28	-
Tensão de ruptura (MPa)	20,5-37,5	6,9-16	7,8-23,5	27,45-41,5	D (53455) (ASTM)
Deformação de ruptura (%)	50-1000	100-800	50-600	200-500	D (53455) (ASTM)
Resistência ao impacto (J/m)	30-200	Não quebra	53-Não quebra	Não quebra	D256 A (ASTM)
Dureza Rockwell R	65	10	15	67	D785 (ASTM)
Perda volumétrica após ensaio de desgaste (mm ³)	155-190	-	-	51-58	ISO 4649:2017 (ABNT)

FONTE Coutinho, Mello e Santa Maria (2003); Ferreira e Fachine (2020); Mark (1999); Kurtz (2004).

Este livro oferece ao leitor uma compreensão das propriedades físicas dos polietilenos exibida na Tabela 1, com base na microestrutura e nas características da macromolécula. Nas áreas da Ciência e da Engenharia de Materiais, sabe-se que a compreensão e o controle das propriedades vêm do conhecimento aprofundado da estrutura (micro e nanoestrutura) do material. Esta, por sua vez, é influenciada pelo processamento dos materiais. Nesta obra, será apresentada apenas a relação entre a estrutura do polietileno e suas propriedades físicas. Para mais informações sobre a influência do processamento na estrutura dos polímeros, sugerimos consultar os livros *Injeção de termoplásticos: produtividade com qualidade* (HARADA; UEKI, 2012) e *Processamento de termoplásticos* (MANRICH,

2013), que tratam do tema com excelência. Outro relevante assunto que não será tratado aqui é a polimerização dos polietilenos. Caso seja do interesse do leitor, o livro *Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética* (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006) trata com clareza desse assunto. Um resumo sobre a polimerização dos polietilenos pode ser encontrado no artigo “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações” (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). Apesar de existir poucos livros sobre polímeros em língua portuguesa, os que estão disponíveis são de muita relevância no meio acadêmico e na indústria. No decorrer destes capítulos, sempre que possível, sugerimos ao leitor consultar tais obras para que possa ampliar seu conhecimento sobre polímeros. Motivados pela grande demanda mundial e nacional do PE e pela já mencionada escassez de obras em português sobre o assunto, pretende-se oferecer ao leitor um conhecimento detalhado da relação da microestrutura com as propriedades físicas dos PEs, como subsídio para os estudantes e profissionais que trabalham com PE que já tenham conhecimento prévio sobre polímeros.

FÍSICA DOS POLIETILENOS: UMA ABORDAGEM BASEADA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

trata de temas da Engenharia de Materiais, especificamente os materiais poliméricos (plásticos). O livro é destinado a estudantes de graduação e pós-graduação e profissionais da indústria que estudam, pesquisam e trabalham com polímeros. Embora seja um material muito utilizado na indústria mundial, o campo de estudos é recente em relação a outros materiais, como a cerâmica. Nesse sentido, esta obra visa contribuir para esse campo de pesquisas com uma literatura em português que permita a compreensão aprofundada desse material. Didaticamente ilustrada, a obra sintetiza uma vasta revisão bibliográfica sobre a física de polímeros e os diversos resultados de estudos realizados nos laboratórios do Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias (MackGraphe) e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie.
