

## CAPÍTULO III – Conceitos Básicos

### Conceitos básicos

- Hidrocarboneto
- Etileno

### Propriedades

- Conceitos básicos dos polímeros
- Poliadição ou reação por adição
- Policondensação ou reação por condensação
- Copolimerização
- Plásticos

### Propriedades dos polímeros

### Composição química

### Estrutura

### Peso molecular e distribuição de peso molecular

- Cristalinidade

### Temperatura de processamento

### Aditivos

- Corantes
- Cargas
- Plastificantes
- Lubrificantes
- Antibloqueio
- Estabilizadores e antioxidantes
- Retardantes de chamas
- Antiestáticos

### Orientação Molecular

### Conceitos básicos

Serão abrangidos neste capítulo conceitos básicos da química orgânica para facilitar a compreensão daqueles que não forem químicos.

O carbono tem valência quatro. Assim, pouca possibilidade de ganhar ou perder elétrons é conseguida.

As reações do carbono ocorrem com a divisão destes elétrons com eles mesmos ou com os elementos apresentados na tabela acima.

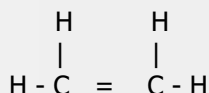
A química orgânica é muito complexa pela facilidade do carbono se unir consigo formando macro moléculas de cadeias fechadas, abertas etc.

### Hidrocarboneto

O composto de carbono e hidrogênio com cada átomo de carbono unido a quatro átomos de hidrogênio é denominado hidrocarbonetos.

Os compostos orgânicos que contenham somente cadeias ramificadas ou normais são os alifáticos. Se os átomos de carbono estiverem em cadeia reta o hidrocarboneto será um hidrocarboneto normal e designado com o prefixo n-

### Etileno !



Etileno: dois pares de elétrons, uma dupla ligação.

### PROPRIEDADES

As propriedades químicas e físicas são definidas pela estrutura do composto.

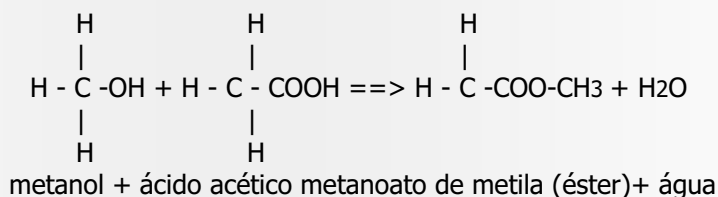
As propriedades atribuídas aos compostos dependem de:

- peso molecular
- ponto de ebulição
- densidade
- índice de refração
- solubilidade e outras

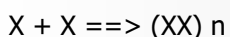
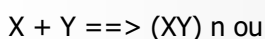
### Conceitos básicos dos polímeros

Os polímeros são produzidos por reações de condensação, adição e copolimerização. Num polímero de condensação, o monômero combina-se com a eliminação de um subproduto, tal como água, bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido clorídrico (HCl), amônia (NH<sub>3</sub>) etc.

Teoricamente, um polímero é o resultado de uma reação da Química Orgânica. No entanto, a molécula que é agrupada ao polímero deve ser difuncional e habilitada a reagir com outras duas moléculas, pois as moléculas reagentes são monofuncionais.



A reação geral de polimerização é:

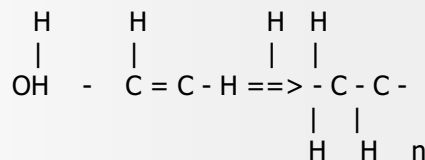
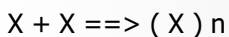


Os processos de preparação dos polímeros são:

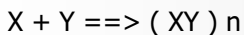
### Poliadição ou reação por adição

A reação por adição é a combinação de dois ou mais componentes para produzir um terceiro, sem formação de outras moléculas. Reações por adição resultam também de um excesso de elétrons tal como se observa nos hidrocarbonetos insaturados ou de abertura do anel (cura de uma resina epóxi).

Reações por adição podem também ser obtidas sob condições especiais, tendo um número de elétrons desiguais. Compostos deste tipo são chamados radicais. Em virtude de possuírem no mínimo um elétron sem par, são espécies extremamente reativas. Os radicais são meios reativos intermediários na polimerização do etileno para polietileno, e do estireno para poliestireno.

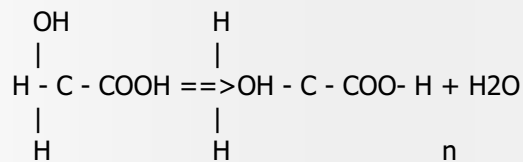
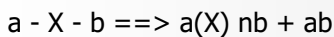


Etileno

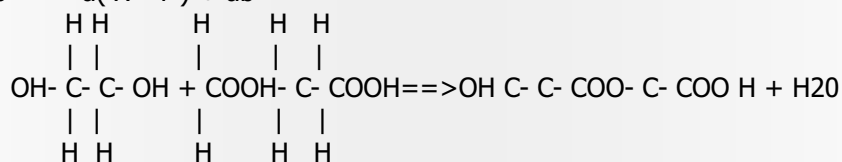
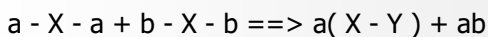


### Policondensação ou reação por condensação

Neste tipo de reação, o crescimento da cadeia do polímero é vagaroso e há geração de Subprodutos.



( ácido misto ) poliéster + água



N(di álcool) (di ácido) (poliéster)

## **Copolimerização**

Quando o polímero é a soma de dois tipos de moléculas diferentes (dois monômeros diferentes)

## **Plásticos**

Genericamente, os plásticos são classificados em dois grupos:

- Termofixos, termoestáveis ou termorrígidos
- Termoplásticos

Os termoplásticos podem ser amolecidos (quando fundidos) e endurecidos (quando resfriados) inúmeras vezes, não obstante os problemas de deterioração de suas propriedades químicas e físicas. Um exemplo bastante didático e usado é o do gelo.

O gelo quando aquecido se torna água e esta quando resfriada se torna gelo. Assim sucessivamente.

Os termofixos são os plásticos que não permitem reprocessamento. Com os termofixos há um exemplo, também, interessante. O do ovo. Após o ovo ser cozido (aquecido) ele não poderá ser amolecido. Os termofixos são aquecidos para se fundir e ser moldados permanentemente. Os termofixos são obtidos por policondensação.

## **PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS**

As propriedades de um polímero dependem principalmente de alguns fatores que determinam seu campo de aplicação. Os fatores que mais afetam as propriedades das resinas são :

- Composição Química
- Estrutura do Polímero
- Distribuição do Peso Molecular
- Cristalinidade
- Temperatura de processamento
- Aditivos
- Orientação molecular e temperatura aplicadas na transformação.

## **COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

A composição química da resina, evidentemente, é o principal determinante das suas propriedades. Um plástico formado com um tipo de monômero, por exemplo o etileno, é diferente de outro formado com amida. O etileno polimerizado resultará no polietileno.

Muito diferente da poliamida ou Nylon, que é o polímero da amida. Sendo a composição química destes bastante distintas, suas propriedades e aplicações também serão orientadas para segmentos diferentes. Esta comparação já é suficiente para mostrar a importância da composição química. Porém, ilustrando mais detalhadamente, pode-se mencionar a diferença que há entre um termoplástico e um termofixo.

## **ESTRUTURA**

Complementando os comentários sobre composição química, a estrutura, também, afetará substancialmente as características do polímero. O polietileno é dentre os plásticos o que tem a estrutura mais conhecida. Neste ponto pode-se comparar a estrutura do PEBD e do PEAD. O PEBD possui uma cadeia mais ramificada, o que lhe confere menor temperatura de amolecimento, menor resistência física etc.



Figura 1: Representação da cadeia molecular do PEBD

O PEAD com uma estrutura mais linear, é mais cristalino, mais rígido e mais resistente mecanicamente. Por isto sua aplicação é mais orientada à moldagem por sopro e injeção.

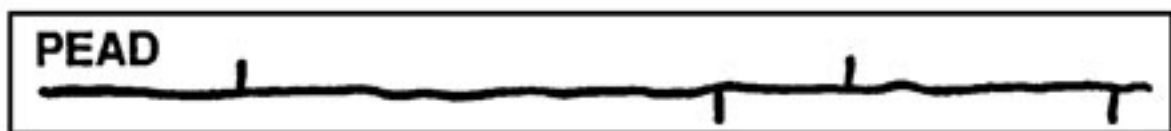


Figura 2: Representação da cadeia molecular do PEAD

### PESO MOLECULAR E DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR

O peso molecular e principalmente a distribuição de peso molecular são características do processo de fabricação da resina. Em outras palavras, A resina já chega ao transformador com esta propriedade definida, sem poder ser alterada. Os monômeros podem ser polimerizados com diferentes pesos moleculares.

A influência do peso molecular se reflete da seguinte maneira:

**O que acontece com o aumento do peso molecular:**

Viscosidade	aumenta
Resistência física	aumenta
Temperatura de amolecimento	aumenta

O efeito do peso molecular nas propriedades dos polímeros é demonstrada na tabela abaixo:

### O aumento do peso molecular e suas conseqüências nas outras propriedades

	Maior	Menor
Cristalinidade		x
Densidade		x
Resistência ao impacto	x	
Resistência à tração	x	
Rigidez		x
Alongamento à ruptura	x	
Temperatura à fragilidade	x	
Contração		x
Deformação		x
Resistência química à tensão ambiental	x	

Por sua vez, o efeito da distribuição do peso molecular nas propriedades e características de processamento são:

### Efeitos do índice de fluidez, distribuição de peso molecular e densidade

O que acontece com as seguintes propriedades se	O índice de fluidez aumenta (peso molecular diminui)	A distribuição do peso molecular aumenta	A densidade aumenta
Resistência ao Impacto	-	+	0
Resistência à Tração	-	-	0
Sensibilidade à Temperatura	+	+	-
Resistência ao Rasgo	-	+	-
Resistência à quebra por tensão ambiental	-	-	-
Resistência da Solda	-	-	0
Resistência Elétrica	0	0	0
Impermeabilidade à água	0	0	0
Impermeabilidade ao vapor	0	0	0
Impermeabilidade ao oxigênio	0	0	+
Facilidade de Processamento	+	+	-/+
Opacidade	+	-	+
Brilho	+	-	+

Para obter a propriedade relacionada abaixo Escolha uma resina com distribuição de peso molecular

	Mais estreita	Mais ampla
Maior resistência ao impacto	x	
Menor contração	x	
Menor empenamento	x	
Melhor estabilidade dimensional	x	
Maior resistência à tração	x	
Aumento de fluxo		x
Maior sensibilidade à temperatura		x
Maior sensibilidade à pressão		x

Os métodos de análise para determinação do peso molecular e distribuição de peso molecular requerem equipamentos e instrumentos especializados encontrados somente em laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento de petroquímicas.

### **Cristalinidade**

A cristalinidade é uma consequência da estrutura e composição química do polímero. O entendimento da cristalinidade é um tanto complexo. As propriedades dos materiais semicristalinos tais como polietileno, polipropileno etc são afetadas pela quantidade de material amorfo, a quantidade e natureza da fase cristalina e a orientação.

Como a densidade proporciona uma estrutura mais compacta, conclui-se que a densidade aumenta com a cristalinidade. Convém salientar que a velocidade e temperatura de resfriamento de uma resina é extremamente importante. A maneira com que uma resina é resfriada irá contribuir para a cristalinidade do produto final. As diferenças entre as propriedades na fase cristalina e amorfa afetam as suas propriedades.

Com um resfriamento rápido, tanto a cristalinidade como o tamanho dos cristais podem ser reduzidos. A extensão destes efeitos dependerá do polímero e a rapidez de resfriamento. Menor o resfriamento maior o grau de cristalização.

Efeito da densidade e conseqüente cristalinidade nas propriedades do polímero - Aumentando a densidade causa a mudança indicada na propriedade listada na primeira coluna.

#### **Aumentando-se a densidade muda-se a característica da propriedade listada abaixo**

Permeabilidade à gases	diminui
Resistência à tração	aumenta
Alongamento à ruptura	aumenta
Rigidez	aumenta
Distorção ao calor	aumenta
Temperatura de amolecimento	aumenta
Fluidez	diminui
Compressibilidade	diminui
Resistência ao impacto	diminui

### **TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO**

Temperatura é um fator preponderante no processamento das resinas termofixa e termoplástica. Quando uma resina termoplástica é aquecida, ela perde a rigidez e resistência, torna-se mole. Em outras palavras ela perde sua forma, sua consistência. Ela fica amorfa.

Contrariamente, se uma resina flexível é resfriada, torna-se mais dura e quebradiça. Ela fica cristalina. As temperaturas nas quais as mudanças acima mencionadas ocorrem, são características na composição de um plástico. Os plastificantes diminuem a temperatura de amolecimento e aumentam a sua reticulação. Resinas termofixas curadas também se tornam mais flexíveis e fracas por meio de aquecimento, e mais rígidas por meio de resfriamento.

## **ADITIVOS**

Aditivos são incorporados a um termoplástico para modificar suas características. Há uma grande variedade de aditivos com as mais diferentes funções, porém os mais utilizados na áreas de transformação são:

- | Corantes
- | Cargas
- | Plastificantes
- | Lubrificantes
- | Estabilizadores
- | Antioxidantes
- | Antibloqueios
- | Retardantes de chama
- | Antiestáticos

### **Corantes**

Os corantes são substâncias orgânicas. Corantes de origem inorgânica são denominados pigmentos. Esses são geralmente adquiridos pelo transformador em forma de grânulos de plásticos já incorporados da cor que se pretende. O nome para este produto é masterbatch(1).

### **Cargas**

As cargas são adicionadas aos plásticos para ou modificá-los ou para diminuir seu custo. Quando são adicionadas para modificar, é para melhorar as características. Para reduzir o custo do produto final, cargas são agregadas pois são mais baratas do que o plástico. Uma grande variedade de materiais é utilizada, como cargas tais como serragem, mica, asbestos, fibras de vidro, fibras de carbono, micro esferas de vidro, talco, caulim etc.

### **Plastificantes**

São líquidos orgânicos com elevada temperatura de ebulição ou sólidos de baixa temperatura de fusão. Sua aplicação no polietileno é muito rara. É bastante usado no PVC.

### **Lubrificantes**

Os lubrificantes são normalmente amidas graxas que agem após a transformação do polímero em um produto acabado (normalmente filmes). O agente deslizante tem a capacidade de migrar para a superfície do produto e promover uma lubrificação, reduzindo o atrito entre a superfície do plástico e outra superfície com a qual este esteja em contato. Estes agentes deslizantes são importantes, por exemplo nas aplicações de empacotamento automático, onde o filme de polietileno de baixa densidade deve deslizar com facilidade durante a formação e o fechamento da embalagem.

### **Antibloqueio**

A superfície lisa dos plásticos e a presença de outros aditivos podem dificultar a separação de duas folhas de filmes, normalmente sacos de menor espessura. Os agentes antibloqueio causam uma rugosidade nas superfícies dos filmes reduzindo a área de contato. Desta maneira a separação e ou abertura de filmes torna-se mais fácil. Os agentes antibloqueio são, normalmente, cargas minerais, como sílica natural ou sintética, carbonato ou talco que interferem, negativamente, nas propriedades ópticas dos produtos.

### **Estabilizadores e Antioxidantes**

Um estabilizador é uma substância adicionada a um plástico para prevenir sua degradação sobre exposição ao calor ou luz. Antioxidante é uma substância que retarda o efeito do oxigênio sobre uma resina, quando exposta ao calor e a luz. Com outros polímeros, antioxidantes são freqüentemente úteis no retardamento da degradação ou odor desenvolvido sob ação de aquecimento em contato com ar.

### Retardantes de chama

Agregados aos termoplásticos para os dotar de característica de proteção ao fogo, evitar propagação de chama e fumaça. É muito utilizado na fabricação de fios e cabos.

### Antiestáticos

Com o objetivo principal de eliminar ou reduzir a carga de eletricidade estática no produto final. O antiestático é aplicado em peças injetadas para evitar que o artigo atraia poeira. Em embalagens, principalmente em empacotamento automático, ele é usado para evitar que o pó do produto embalado se deposite nas paredes, o que impede a perfeita soldagem do saco.

(1) Masterbatch significa lote principal.

### ORIENTAÇÃO MOLECULAR

O processamento do plástico, por qualquer tipo de processo, principalmente em moldagem por sopro, moldagem por injeção e extrusão são realizados com temperaturas que fundem totalmente a resina, para que ela possa fluir. Durante o fluxo, as moléculas do plástico se escoam umas sobre as outras, causando o efeito de orientação axial. Caso o fundido seja resfriado no estado "alongado" ou "espichado" antes do tempo normal de trabalho as moléculas são resfriadas nesta condição, quando, na realidade elas "preferissem" ser resfriadas no seu estado amorfo. Isto é o que se denomina história.

As moléculas, desta forma, exercem uma força quando tendem a se "enrolar", o que se denomina **tensão de orientação**. Este efeito pode e deve ser muito bem explorado em moldagem por injeção e extrusão de filme. A orientação proporciona mudanças de propriedades nos artigos plásticos na direção de orientação da máquina ou na direção transversal à esta.

Pode-se com este efeito, aumenta-se a resistência de um produto em uma direção ou Outra. A orientação molecular é muito usada em moldagem por injeção para, por exemplo, usar a parte orientada para servir como dobradiça de uma caixa ou mala. Em extrusão de filme para fabricação de filme contrátil.

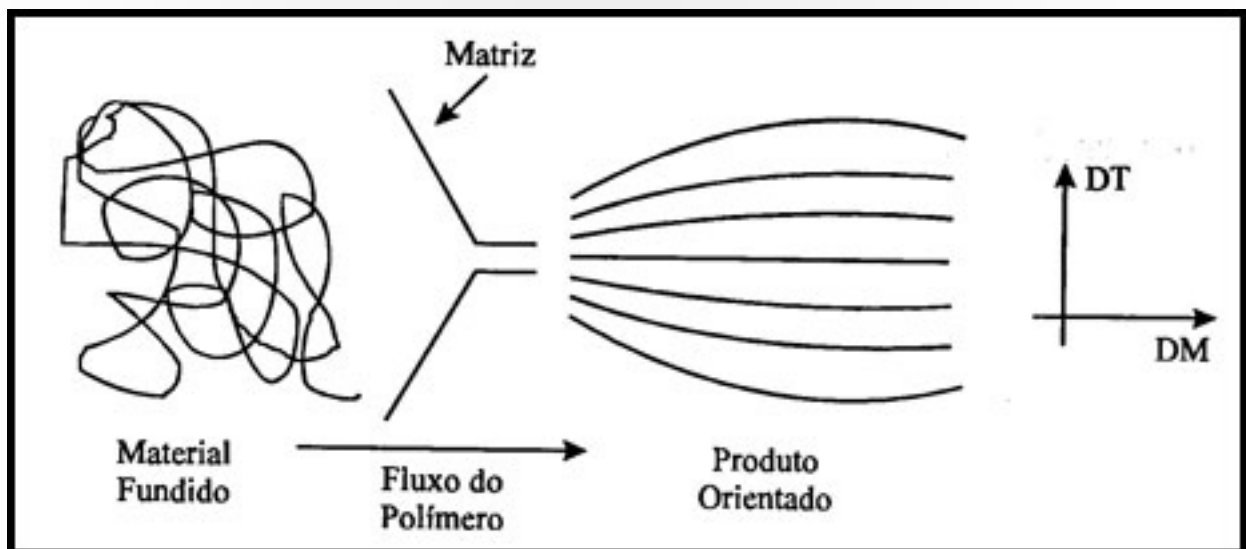


Figura 3: Ilustração de orientação molecular