Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

EFEITO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS AMORFOS E SEMICRISTALINOS

RAFAEL LUIS MENEZES FREITAS

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Co-Orientador : Geovânio Lima de Oliveira

Rio de Janeiro

Agosto / 2014

EFEITO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS AMORFOS E SEMICRISTALINOS

Rafael Luis Menezes Freitas

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinada por:

_____

Profº Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

_____

Geovânio Lima de Oliveira, D.Sc.

_____

Profª Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

_____

Profª Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO de 2014

Freitas, Rafael Luis Menezes

Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos / Rafael Luis Menezes Freitas. – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2014.

XII, 53 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Celio Albano da Costa Neto

Co-Orientador: Geovânio Lima de Oliveira

Projeto de Graduação – UFRJ/POLI/Escola Politécnica/ Engenharia de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 49-52.

1. Introdução. 2. Revisão de Literatura. 3.Materiais e Métodos. 4. Resultados e Discussão 5. Conclusões.

I.da Costa Neto, Célio Albano *et al.*; II.Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos.

“Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes.”

Jacob Riis

“Nunca diga nunca, porque limites assim como medos são frequentemente apenas uma ilusão”

Michael Jordan

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luis Ernesto e Cristina Menezes, à minha irmã Fabiana Cristina, que juntos me educaram, orientaram, auxiliaram na formação dos meus princípios e caráter, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiaram, incentivaram e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Sem vocês, nada disso seria possível.

À minha namorada Heloisa Kropf que me ajudou na formatação e revisão deste trabalho e também pela paciência, carinho, dedicação e amizade durante todos esses anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Célio Albano da Costa Neto pelo apoio, dedicação, paciência, amizade, seus valiosos ensinamentos e entusiasmo ao trabalho que nos impulsiona a aprender e a crescer como profissionais.

Aos amigos do LabPol, em especial para Geovânio Lima de Oliveira, Pedro Viana, Luisa Sancier , Agmar Silva e Antônio Junior, pelo companheirismo, por toda a ajuda que prestaram na realização deste trabalho e por tornar essa jornada cada dia mais prazerosa.

Aos professores e amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que contribuíram na minha formação acadêmica e profissional, em especial aos professores participantes desta banca, pelas oportunidades e ensinamentos passados durante o curso e pela oportunidade de apresentar este trabalho.

E a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste projeto.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

EFEITO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS AMORFOS E SEMICRISTALINOS

Rafael Luis Menezes Freitas

Agosto/2014

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Co-Orientador: Geovânio Lima de Oliveira

Curso: Engenharia de Materiais

O presente projeto destina-se ao estudo dos efeitos de diferentes temperaturas de resfriamento na morfologia e propriedades mecânicas de três polímeros distintos: o poli(metacrilato de metila) (PMMA) que é um polímero amorfo; do polietileno de alta densidade (PEAD) e do polietileno de baixa densidade (PEBD) ambos são polímeros semicristalinos. A morfologia foi estudada através da avaliação do grau de cristalinidade medido por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raios X (DRX) e densidade. As propriedades mecânicas foram estudadas através de ensaios de tração calculando o módulo elástico, a tensão e deformação no escoamento. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas e morfologia dos polímeros semicristalinos são altamente dependentes da temperatura de resfriamento enquanto o polímero amorfo foi insensível à velocidade de resfriamento.

Palavras-chave: PMMA, polietileno, propriedades mecânicas, resfriamento, processamento.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

EFFECTS OF COOLING TEMPERATURE ON AMORPHOUS AND SEMYCRYSTALLINE POLYMERS PROPERTIES

Rafael Luis Menezes Freitas

August/2014

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Co-Advisor: Geovânio Lima de Oliveira

Course: Materials Engineering

The present project is intended to study the effects of different cooling temperatures on the morphology and mechanical properties of three different polymers: a Poly(methyl methacrylate) (PMMA) which is an amorphous polymer; High density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) both semicrystalline polymers. The morphology was studied through degree of crystallinity measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray Diffraction (XRD) and density. The mechanical properties were studied by tensile tests calculating the elastic modulus, the stress and strain at yield. The results showed that the mechanical properties and morphology of the semicrystalline polymers are highly dependent on the cooling temperature while the amorphous polymer was insensitive to the cooling rate.

Keywords: PMMA, polyethylene, mechanical properties, cooling, processing.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO DE LITERATURA 1
2.1 – Polímeros 1
2.2 – Morfologia 2
2.2.1 Estrutura Molecular 2
2.2.2 Cristalinidade 3
2.2.3 Micela Franjada 4
2.2.4 Modelo das Cadeias Dobradas 4
2.2.5 Modelo Esferulítico 5
2.2.6 Polímero Semicristalino 7
2.2.7 Polímero Amorfo 7
2.3 – Classificação de Polímeros 8
2.3.1 Termofixos 8
2.3.2 Termoplásticos 8
2.4 – Comportamento Térmico dos Polímeros 9
2.4.1 Temperatura de Transição Vítrea (T_g) 11
2.4.2 Temperatura de Fusão (T_m) 11
2.4.3 Temperatura de Cristalização (T_c) 12
2.4.4 Temperatura de Degradação 13
2.5 – Processos de Cristalização 13
2.6 – Polietileno 14
2.6.1 Tipos de Polietileno 16
2.7 – Poli(metacrilato de metila) 20
2.8 - Calorimetria Diferencial Exploratória 22
2.9 - Difração de Raios-X 23
2.9.1 - Difração de Raio-X de Alto Ângulo 24
2.10 – Densidade 24
2.11 - Propriedades Mecânicas 25
2.11.1 Módulo Elástico (Módulo de Young) 26
2.11.2 Tensão de Escoamento 26
2.11.3 Deformação no Escoamento 27
3. Materiais e Métodos 28

3.1 – Polímeros 28
3.2 – Moldagem por Compressão 28
3.3 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) 29
3.3.1 - Medida da Cristalinidade 30
3.4 – Difração de Raios-X 31
3.5 – Densidade 32
3.6 - Ensaios de Tração 33
3.6.1 Módulo Elástico 34
3.6.2 Tensão Limite de Escoamento 34
3.6.3 Deformação no Escoamento 34
4. Resultados e Discussão 35
4.1 - Calorimetria Diferencial Exploratória 35
4.1.1 Curvas de Primeiro Aquecimento 35
4.2 – Temperaturas de Fusão 36
4.3 - Raios-X 36
4.4 - Cristalinidade 38
4.5 – Densidade 39
4.6 - Propriedades Mecânicas 40
4.6.1 Curvas de Tensão *versus* Deformação 40
4.6.2 Módulo Elástico 45
4.6.3 Tensão Limite de Escoamento 46
4.6.4 Deformação no Escoamento 48
5. Conclusões 49
BIBLIOGRAFIA 49

Lista de Figuras

FIGURA 1 - MOBILIDADE DAS LIGAÇÕES COVALENTES. (CANEVAROLO, 2002) 2
FIGURA 2 – FIGURA DEMOSTRANDO A TENDÊNCIA AO ENOVELAMENTO. (THEFULLWIKI, 2014) 3
FIGURA 3 - MODELO DE CRISTALIZAÇÃO SEGUNDO A TEORIA DA MICELA FRANJADA. CADEIAS SE ARRANJAM DE FORMA REGULAR, UMAS AO LADO DAS OUTRAS, EM ALGUMAS REGIÕES DENTRO DA MASSA POLIMÉRICA. (CANEVAROLO, 2000) 4
FIGURA 4 – ESTRUTURA DAS CADEIAS DOBRADAS. (ODIAN, 2004)..... 5
FIGURA 5 - ESFERULITOS OBSERVADOS ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ÓTICO DE LUZ POLARIZADA. (BILLMEYER, 1984)..... 6
FIGURA 6 - MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS. (A) ESQUEMA DE UM ESFERULITO. (B) DETALHE REPRESENTANDO ESQUEMA DAS CADEIAS DOBRADAS. 6
FIGURA 7 - ESQUEMA DANDO UMA VISÃO GERAL DAS ESTRUTURAS COM SUAS RESPECTIVAS DIMENSÕES..... 7
FIGURA 8 - ESTRUTURA MOLECULAR DE UM POLÍMERO TERMOFIXO. (SAECHTLING, 1983). 8
FIGURA 9 - ESTRUTURA MOLECULAR DE TERMOPLÁSTICOS. (SAECHTLING, 1983). 9
FIGURA 10 - GRÁFICO DE TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO A DIFERENTES TEMPERATURAS. (CANEVAROLO, 2002)..... 10
FIGURA 11 - CURVA GENÉRICA DE AQUECIMENTO DE UM MATERIAL POLIMÉRICO REGISTRADA POR DSC. (CANEVAROLO, 2002) 10
FIGURA 12 - VARIAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO COM O AUMENTO DA TEMPERATURA MOSTRANDO AS FAIXAS DE TEMPERATURA EM QUE OCORREM A TG E TM. (MANO, 1991) 12
FIGURA 13 - FRAÇÃO CRISTALINA NO TEMPO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS (ADAPTADO DE: CALLISTER, 2007). 14
FIGURA 14 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIETILENO PURO. (PEACOCK, 2000) 14
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DIFERENTES CLASSES DE POLIETILENO. (A) PE DE ALTA DENSIDADE; (B) PE DE BAIXA DENSIDADE; (C) PE LINEAR DE BAIXA DENSIDADE; (D) PE DE ULTRA BAIXA DENSIDADE; (E) COPOLÍMERO ETILENO VINIL ACETATO; (F) PE DE LIGAÇÃO CRUZADA. (PEACOCK, 2000) 16
FIGURA 16 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PMMA. (MARK, 2007) 21
FIGURA 17 - AQUÁRIO COM 10 METROS DE ALTURA, EM MONTERREY (CALIFÓRNIA, EUA). POSSUI 33CM DE ESPESSURA PARA SUPORTAR A PRESSÃO DA ÁGUA. (WIKIPÉDIA, 2014)..... 22
FIGURA 18 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS TIPOS DE DSC. 23
FIGURA 19 - GRÁFICO DE RAIOS-X DE ALTO ÂNGULO (WAXRD) INTENSIDADE COMO FUNÇÃO DO ÂNGULO 2Θ PARA AMOSTRA DE PELBD IRRADIADO POR RADIAÇÃO DE COBRE. (ADAPTADO DE PEACOCK, 2000). 24
FIGURA 20 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO GENERALIZADA PARA O POLIETILENO ILUSTRANDO OS PRINCIPAIS FENÔMENOS. (ADAPTADO DE: PEACOCK, 2000). 25
FIGURA 21 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS QUATRO PRINCIPAIS MÉTODOS DE CALCULO DO MÓDULO ELÁSTICO. (A) MÓDULO INICIAL;

(B) TANGENTE A 1%; (C) CORDA E (D) SECANTE A 1%. (PEACOCK, 2000) 26
FIGURA 22 - VARIAÇÃO DA TENSÃO DE ESCOAMENTO POR GRAU DE CRISTALINIDADE PARA ALGUNS POLIETILENOS. (PEACOCK, 2000) 27
FIGURA 23 - CORPO DE PROVA EM FORMATO DE GRAVATA. (FONTE: ASTM D638) 29
FIGURA 24 - CORPOS DE PROVA EM FORMATO GRAVATA DE ACORDO COM ASTM D 638. 29
FIGURA 25 - ESQUEMA MOSTRANDO O CICLO TÉRMICO DO ENSAIO DE DSC. 30
FIGURA 26 - CURVA TIPICA DE DSC PARA O POLIETILENO. (ADAPTADO DE: ASTM D3418) 31
FIGURA 27 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE ALTO ÂNGULO PARA O PE. A REGIÃO ABAIXO DA CURVA AZUL CONSISTE NO ESPALHAMENTO AMORFO ENQUANTO A REGIÃO ABAIXO DA CURVA VERMELHA CONSISTE NO ESPALHAMENTO CRISTALINO. (ADAPTADO DE LAGARÓN *ET AL.*, 2000). 32
FIGURA 28 - BALANÇA AG200 UTILIZADA PARA CALCULO DA DENSIDADE. 33
FIGURA 29 - MAQUINA DE ENSAIO UNIVERSAL INSTRON 5582. 34
FIGURA 30 – CURVA DE PRIMEIRO AQUECIMENTO DO PEAD. 35
FIGURA 31 - CURVAS DE PRIMEIRO AQUECIMENTO PARA O PEBD. 35
FIGURA 32 - CURVAS DE PRIMEIRO AQUECIMENTO PARA O PEAD. 36
FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS SOBREPOSTOS DAS AMOSTRAS DE PEBD. . 37
FIGURA 34 – DIFRATOGRAMAS SOBREPOSTOS DAS AMOSTRAS DE PEAD. . 37
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS SOBREPOSTOS DAS AMOSTRAS DE PMMA. 38
FIGURA 36 - (A) CORPOS DE PROVA DE PEBD FRATURADOS. (B) CORPOS DE PROVA DE PEAD A 840% DE DEFORMAÇÃO. (C) CORPOS DE PROVA DE PMMA FRATURADOS. 40
FIGURA 37 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PEBD RESFRIADO À 4ºC. 41
FIGURA 38 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PEBD RESFRIADO À 20ºC 41
FIGURA 39 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PEBD RESFRIADO À 80ºC 42
FIGURA 40 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PEAD RESFRIADO À 4ºC. 42
FIGURA 41 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PEAD RESFRIADO À 20ºC 43
FIGURA 42 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PEAD RESFRIADO À 80ºC 43
FIGURA 43 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PMMA RESFRIADO À 4ºC. 44
FIGURA 44 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PMMA RESFRIADO À 20ºC 44
FIGURA 45 - CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA O PMMA RESFRIADO À 80ºC 45

Lista de Tabelas

TABELA 1 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DE DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO. (ADAPTADA DE: PEACOCK , 2000) 17
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO PEBD. (COUTINHO ET AL. 2003) .. 18
TABELA 3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEAD. (COUTINHO *ET. AL*, 2003) 19
TABELA 4- EFEITO DAS RAMIFICAÇÕES SOBRE AS PROPRIEDADES DO POLIETILENO. (COUTINHO *ET. AL*, 2003) 20
TABELA 5 - MATERIAIS UTILIZADOS. 28
TABELA 6 - TEMPERATURAS DE FUSÃO PARA O PE. 36
TABELA 7 - CRISTALINIDADE DO PEBD. 38
TABELA 8 - CRISTALINIDADE DO PEAD. 39
TABELA 9 - DENSIDADE DO PEBD E PEAD. 39
TABELA 10 - VALORES MEDIDOS DE MÓDULO ELÁSTICO PARA O PEBD. .. 45
TABELA 11 - VALORES MEDIDOS DE MÓDULO ELÁSTICO PARA O PEAD. .. 46
TABELA 12 – VALORES MEDIDOS DE MÓDULO ELÁSTICO PARA O PMMA. . 46
TABELA 13 - VALORES MEDIDOS DE TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DO PEBD. 47
TABELA 14 - VALORES MEDIDOS DE TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DO PEAD. 47
TABELA 15 - VALORES MEDIDOS DE TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DO PMMA. 47
TABELA 16 - VALORES MEDIDOS DE DEFORMAÇÃO NO ESCOAMENTO DO PEBD. 48
TABELA 17 - VALORES MEDIDOS DE DEFORMAÇÃO NO ESCOAMENTO DO PEAD. 48
TABELA 18 - VALORES MEDIDOS DE DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DO PMMA. 48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å – Angstom (10^{-10}m)

ASTM – *American Society for Testing and Materials.*

DRX – Difração de Raios-X.

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura.

ΔH_{fus} – Entalpia de fusão da amostra.

$\Delta H_{fus,c}$ – Entalpia do polietileno totalmente cristalino.

kN - kilonewton

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

min – Minutos.

mm – milímetro.

PE – Polietileno.

PEAD – Polietileno de alta densidade.

PEBD – Polietileno de baixa densidade.

PMMA – Poli(metacrilato de metila).

T_m – Temperatura de fusão.

T_c – Temperatura de Cristalização.

T_g – Temperatura de transição vítrea.

1. INTRODUÇÃO

A estrutura molecular de cada polímero tem influência direta sobre suas propriedades mecânicas, microestrutura e densidade. CANEVAROLO (2002) usa como exemplo, ramificações longas como as presentes no polietileno de baixa densidade, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento, enquanto no polietileno de alta densidade, as ramificações curtas ou até mesmo a ausência delas, aumentam a cristalinidade e a resistência à tração em relação ao polietileno de baixa densidade. A temperatura de processamento e resfriamento também influencia nas propriedades dos polímeros, principalmente no que diz respeito ao grau de cristalinidade e densidade, afetando a organização espacial das cadeias carbônicas, o seu empacotamento e organização à curto e longo alcance.

A importância dos polímeros reside no fato de apresentar um conjunto de propriedades favoráveis (mecânicas, óticas, elétricas, térmicas transparência, adesão, permeabilidade); matéria-prima com ampla disponibilidade, atóxicos, processo seguro e simples; fácil processamento, eficiência, fácil ampliação de escala e ponto de vista ambiental (tempo de vida, reciclabilidade, degradabilidade, ausência de componentes orgânicos voláteis).

No caso de polímeros, é sabido que para um mesmo material, a mudança de variáveis, como temperatura de processamento, taxa de resfriamento e tempo de residência, alteram as propriedades mecânicas e físicas do produto final.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Polímeros

CANEVAROLO (2002) explica que a origem da palavra *polímero* é grega, ***poli*** (muitos) e ***mero*** (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição, sendo esta chamada de monômero. Para sua síntese, é necessário que monômeros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Portanto, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade 2.

2.2 – Morfologia

2.2.1 Estrutura Molecular

A estrutura molecular de polímeros é constituída por uma longa cadeia de átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes. A estes carbonos ligam-se outros átomos ou radicais ou grupos laterais como o hidrogênio no PE, o radical acrilato no PMMA e flúor no PVDF. A disposição espacial, tamanho dos radicais e da cadeia determinam a estrutura molecular. O longo comprimento da cadeia polimérica, a liberdade de rotação das ligações e ângulos definidos proporcionados pelas ligações covalentes, evidenciados na Figura 1, geram conformações de cadeia variadas em um enovelamento aleatório. Quanto maior a distância entre o início e fim da cadeia polimérica maior é a energia de conformação, existindo assim a tendência do polímero se enovelar, fato demonstrado na Figura 2. Em condições particulares, essas cadeias podem se ordenar e formar regiões cristalinas, com ordenamento e repetição, podemos assim ter polímeros amorfos ou semicristalinos.

BILLMEYER (1984) afirma que as cadeias, no caso dos polímeros amorfos e nas regiões amorfas de polímeros semicristalinos, se apresentam em conformações de novelos aleatórios de baixa energia. Polímeros com grupos laterais grandes impõem dificuldades ao empacotamento destas cadeias em arranjos cristalinos por impedimento estérico.

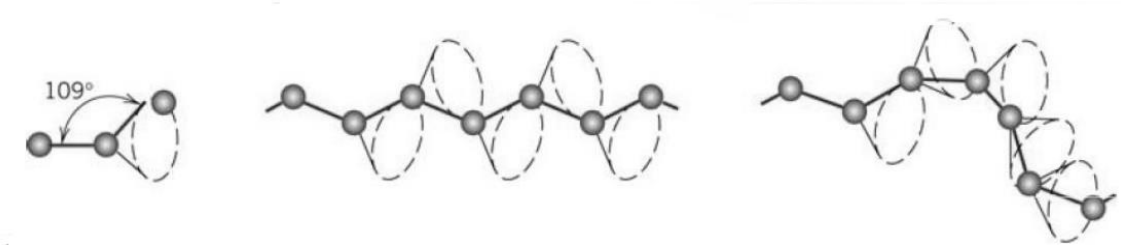

Figura 1 - Mobilidade das Ligações Covalentes. (CANEVAROLO, 2002)

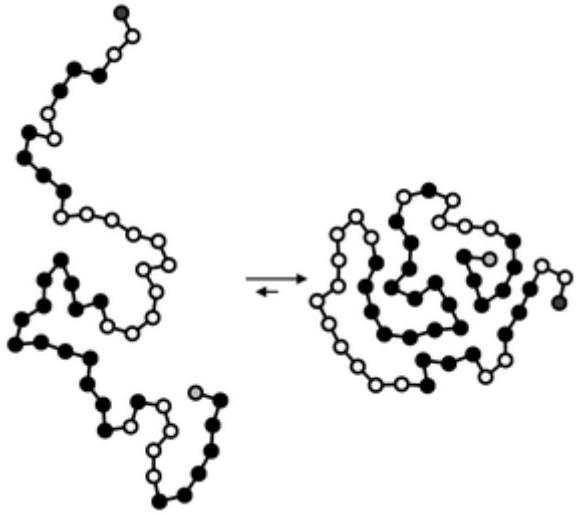

Figura 2 – Figura demostrando a tendência ao enovelamento. (THEFULLWIKI, 2014)

2.2.2 Cristalinidade

A cristalinidade pode ser explicada como um arranjo ordenado de átomos ou moléculas com repetição regular no espaço. Para polímeros depende da natureza do material, por exemplo, a presença de grupos laterais grandes vai prejudicar ou até mesmo impossibilitar a cristalização, da massa molecular e do processamento submetido. A cristalinidade é geralmente medida em percentagem e não tem valor absoluto, pois é dependente da técnica utilizada para determiná-la.

CANEVAROLO (2002) afirma que a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de utilização, entre outros. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, transparência, etc.

Segundo BILLMEYER (1984) a descoberta de que havia partes cristalinas nos polímeros veio nos anos 20, quando alguns polímeros submetidos à difração de raios-x apresentaram picos característicos, algo só observado em materiais cristalinos. Estes picos apareciam somados a uma distribuição larga como a de um líquido, indicando também uma parte amorfa. O modelo que se desenvolveu a partir de então, foi o modelo da micela franjada.

2.2.3 Micela Franjada

VAN KREVELEN (1990) e CANEVAROLO (2002) definem o modelo de Micela Franjada como uma estrutura constituída por uma matriz amorfa e pequenos cristalitos bem pequenos dispersos. Os cristalitos são referidos como arranjos tridimensionais, constituídos por diferentes cadeias, paralelamente alinhados uns aos outros. Sendo assim, uma mesma cadeia pode constituir vários cristalitos.

Uma representação esquemática é mostrada na Figura 3.

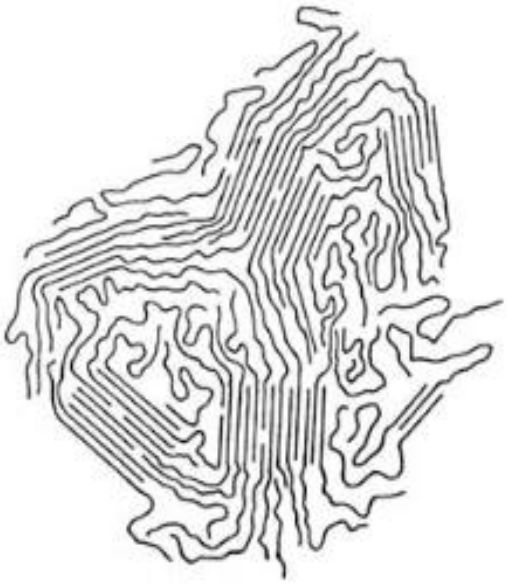

Figura 3 - Modelo de cristalização segundo a Teoria da Micela Franjada. Cadeias se arranjam de forma regular, umas ao lado das outras, em algumas regiões dentro da massa polimérica. (CANEVAROLO, 2002)

A morfologia polimérica continuou sendo estudada e a aceitação desta teoria sendo questionada, pois não considera as evidências do dobramento de cadeias, a existência de monocristais poliméricos e não explica a ocorrência de agregados cristalinos maiores que são conhecidos como “esferulitos”.

CANEVAROLO (2002) explica, no entanto, que este modelo ainda é considerado válido e utilizado para descrever a morfologia de polímeros que cristalizam em níveis muito baixos.

2.2.4 Modelo das Cadeias Dobradas

Na década de 1950, obtiveram-se monocristais poliméricos crescidos a partir do resfriamento de soluções diluídas. A partir de

então surge o modelo das cadeias dobradas, também conhecido por modelo das lamelas ou modelo do cristal único.

Segundo BILLMEYER (1984), estudos de microscopia eletrônica desses cristais indicaram que as cadeias são orientadas na direção normal à superfície das lamelas. As lamelas são definidas como um grande número de cadeias poliméricas dobradas sobre si mesmas. Sendo o comprimento das cadeias moleculares (1000 a 10000Å) muito maior que o comprimento das lamelas (100 a 200Å), conclui-se que as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal (Figura 4).

CANEVAROLO (2002) esclarece que cada molécula dobra de maneira regular, estabelecendo um "plano de dobramento". O conceito moderno de morfologia polimérica assume que os polímeros altamente cristalinos são constituídos por uma única fase cristalina com defeitos nela dispersos, e os polímeros com baixa cristalinidade como um sistema de duas fases, uma mistura de fases amorfas e cristalinas. Assim, o modelo de micela franjada se aplica bem aos polímeros com baixa cristalinidade e o modelo de lamelas aos polímeros altamente cristalinos.

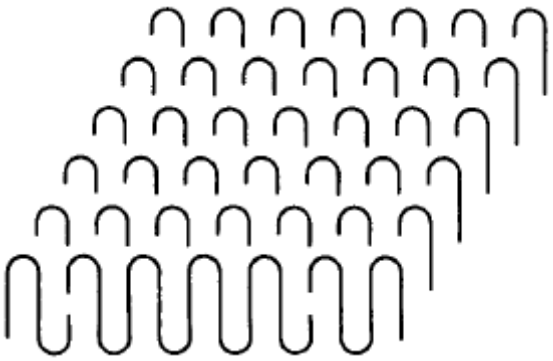

Figura 4 – Estrutura das cadeias dobradas. (ODIAN, 2004)

2.2.5 Modelo Esferulítico

A estrutura de maior organização de grande escala em um polímero é o esferulito. São observados através de um microscópio de luz polarizada (Figura 5) e aparecem em forma de cruz de malta, fenômeno esse devido a efeitos da birrefringência associados a orientações moleculares características da morfologia das lamelas.

BILLMEYER (1984) relata que evidências de MEV indicam que os esferulitos têm estrutura lamelar, sendo observada na Figura 6. A cristalização cresce a partir de uma única lamela e, quando dois esferulitos se encontram durante a cristalização, lamelas de ambos

atravessam os limites de seu respectivo esferulito e se encontram em uma região não cristalizada, resultando em sobreposição o que mantém o material unido. A Figura 7 resume a estrutura de um polímero com suas respectivas dimensões.

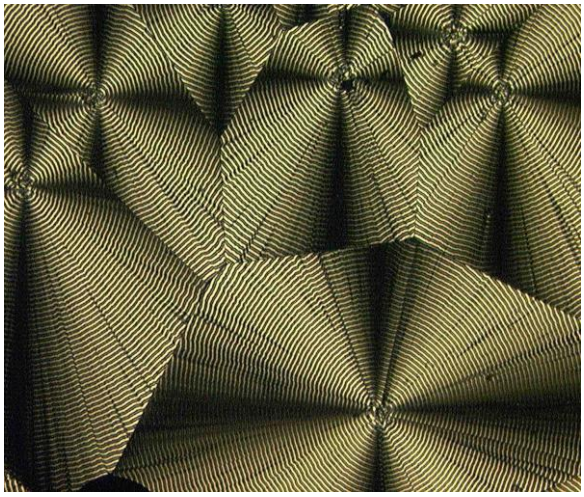

Figura 5 - Esferulitos observados através de microscópio ótico de luz polarizada. (BILLMEYER, 1984)

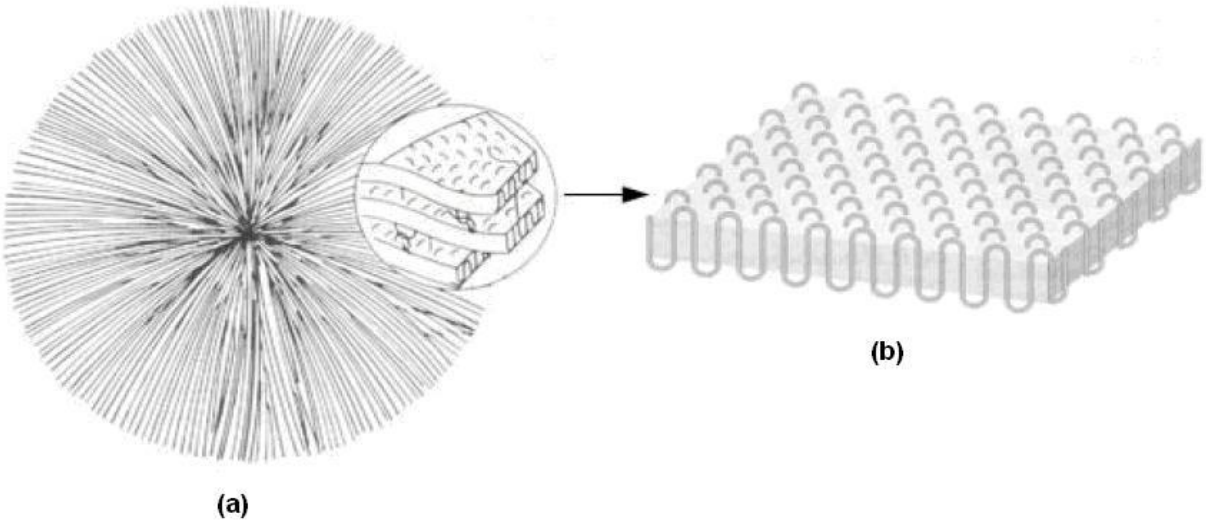

Figura 6 - Morfologia dos polímeros. (a) Esquema de um esferulito. (b) Detalhe representando esquema das cadeias dobradas.

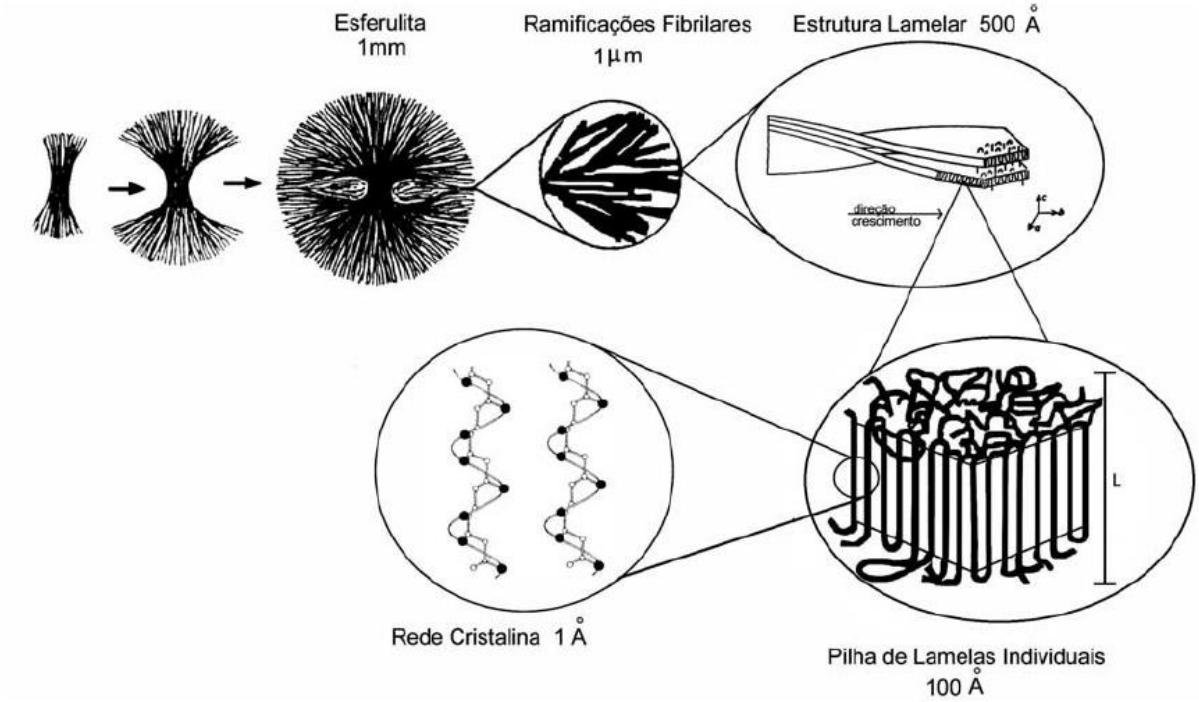

Figura 7 - Esquema dando uma visão geral das estruturas com suas respectivas dimensões.

2.2.6 Polímero Semicristalino

CANEVAROLO (2002) afirma que um polímero semicristalino é caracterizado pela ordenação dos radicais na massa polimérica. A regularidade é verificada considerando as posições que os átomos das cadeias ocupam quando afastados por distâncias de 10Å. Embora o polímero tenha grande capacidade de cristalização, não atinge 100 por cento, por isso são chamados de semicristalinos.

BORRELY (2002) esclarece que polímeros semicristalinos apresentam rigidez em temperaturas elevadas, baixa fricção, alta dureza, resistência química e maior resistência à fluência em relação aos polímeros amorfos.

2.2.7 Polímero Amorfo

Quando o polímero é amorfo, as cadeias moleculares são dispostas aleatoriamente, sem qualquer ordem aparente. Com o aumento da temperatura, as cadeias poliméricas começam a ter uma mobilidade parcial em toda a massa polimérica formando o estado borrachoso. Quando a temperatura é reduzida abaixo da Tg, o polímero amorfo torna-se um material vítreo. Polímeros amorfos possuem ampla faixa de

amolecimento, não apresentando temperatura de fusão, têm moderada resistência ao aquecimento, boa resistência ao impacto e baixa contração.

2.3 – Classificação de Polímeros

2.3.1 Termofixos

SAECHTLING (1983) define termofixos como polímeros que, após submetidos à aquecimento, tornam-se sólidos irreversivelmente. O processo de solidificação é conhecido como cura. Durante a cura, todas as pequenas moléculas são quimicamente unidas para formar uma grande cadeia molecular observada na Figura 8. A cura consiste na formação do cruzamento de moléculas adjacentes resultando de uma cadeia complexa interligada. Estes cruzamentos ligados evitam o deslocamento de cadeias individuais prevenindo deste modo o fluxo plástico com o aquecimento. A mudança do estado líquido para o estado sólido é irreversível, além disso, o aquecimento resulta somente em um desarranjo químico, não havendo fusão.

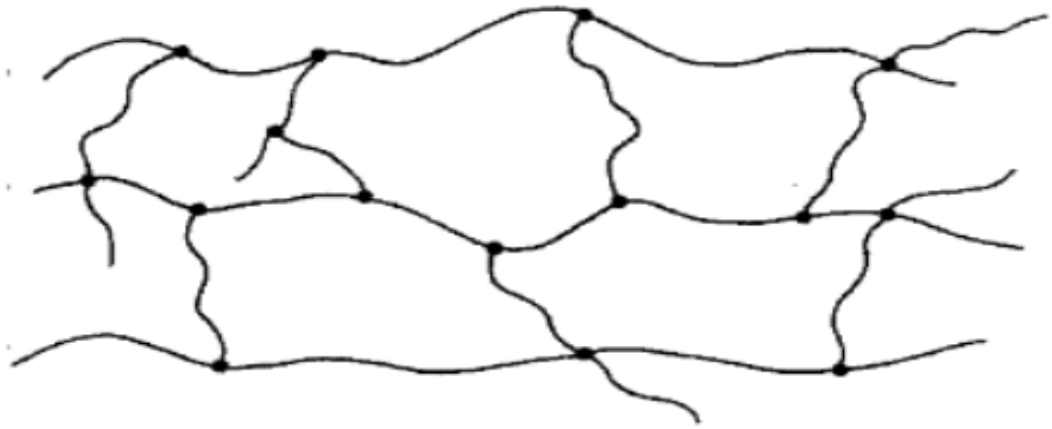

Figura 8 - Estrutura Molecular de um polímero termofixo. (SAECHTLING, 1983).

2.3.2 Termoplásticos

SAECHTLING (1983) define os termoplásticos como polímeros que fundem ao serem aquecidos e solidificam quando resfriados, indiferente de como o processo é repetido. Embora haja limitações, podem ser reprocessados várias vezes e esse alternamento de fusão/solidificação os torna recicláveis, porém um número excessivo de ciclos pode afetar as propriedades mecânicas e físicas do material. A

Figura 9 mostra que, nos termoplásticos, os átomos ou moléculas são ligados ponta a ponta em uma série de longas cadeias, cada uma existindo independente da outra.

Figura 9 - Estrutura Molecular de termoplásticos. (SAECHTLING, 1983).

2.4 – Comportamento Térmico dos Polímeros

O comportamento dos polímeros varia em função de parâmetros como: temperatura, esforço externo e tempo. Portanto, para avaliar sua resposta devemos estudar as propriedades em função destes parâmetros. A Figura 10 evidencia a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de um polímero. Por exemplo, o polímero ensaiado a -25ºC é rígido, característica determinada pelo elevado valor do módulo elástico e baixa deformação plástica, enquanto o polímero ensaiado a 80ºC apresenta baixo valor do módulo elástico, porém alta deformação plástica.

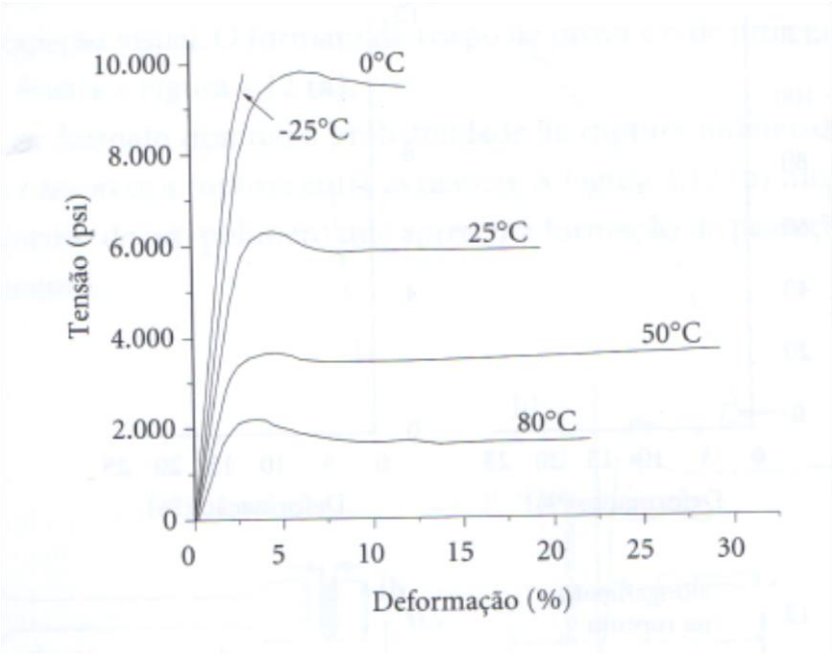

Figura 10 - Gráfico de tensão *versus* deformação a diferentes temperaturas. (CANEVAROLO, 2002)

A Figura 11 evidencia que durante um ciclo de aquecimento ou resfriamento, para materiais poliméricos, existem quatro temperaturas de transição características: Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) caso o polímero seja semicristalino, temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de degradação. As modificações observadas nos materiais quando sujeitos a modificações de temperatura são de grande importância.

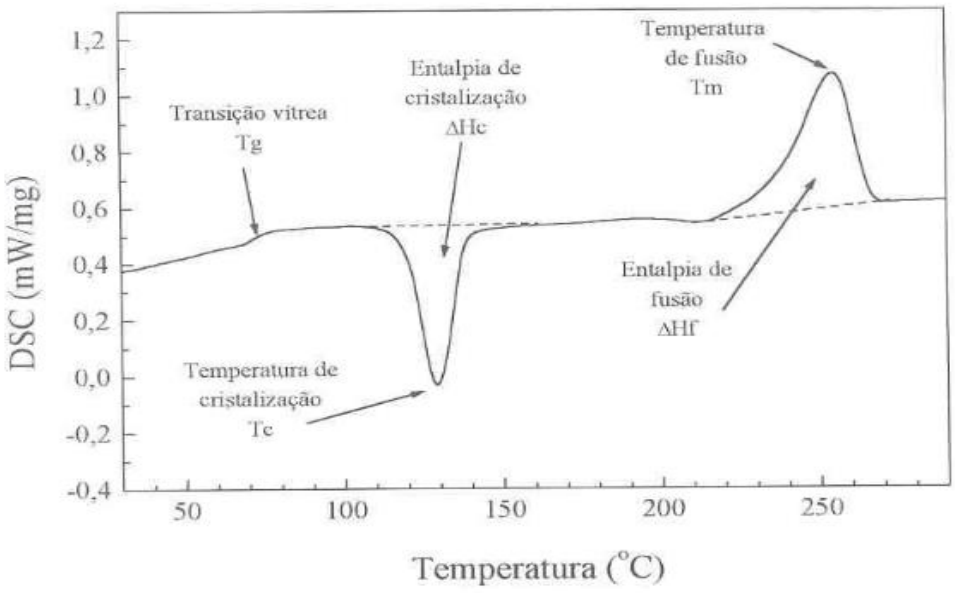

Figura 11 - Curva Genérica de aquecimento de um material polimérico registrada por DSC. (CANEVAROLO, 2002)

2.4.1 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

É uma transição de 2ª ordem e está associada à fase amorfa. Sendo uma transição de 2ª ordem, afeta variáveis termodinâmicas secundárias como coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico e variáveis mecânicas como módulo de elasticidade e capacidade de deformação plástica. Abaixo de Tg o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço.

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação.

2.4.2 Temperatura de Fusão (T_m)

CANEVAROLO (2002) explica que esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos (m do inglês "*melt*"). Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. É uma transição termodinâmica de primeira ordem e afeta variáveis como volume específico, entalpia.

Mano (1991) explicita que, para se determinar experimentalmente estas duas temperaturas de transição, é muito conveniente acompanhar a variação do volume específico (Figura 12), pois ele é uma propriedade que mede o volume total ocupado pelas cadeias poliméricas. Um aumento da temperatura ocasionará um aumento do volume devido à expansão térmica. Este aumento é esperado ser linear com a temperatura, a não ser que ocorra alguma modificação na mobilidade do sistema, o que implicaria em um mecanismo de expansão diferente. Para o mesmo polímero, em uma amostra de alta cristalinidade a temperatura de fusão é relativamente alta, quando comparada à temperatura de fusão do polímero relativamente amorfo. Nos termoplásticos a temperatura máxima de fusão é inferior a 300ºC

sendo que os termofixos não apresentam fusão, são degradados antes de fundir.

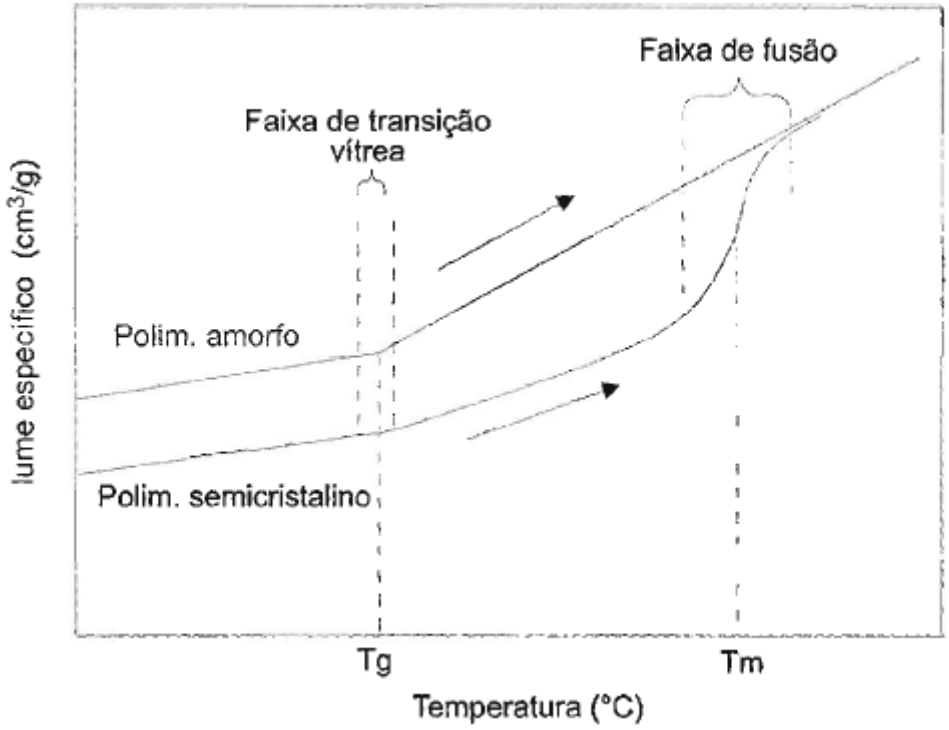

Figura 12 - Variação do volume específico com o aumento da temperatura mostrando as faixas de temperatura em que ocorrem a Tg e Tm. (MANO, 1991)

2.4.3 Temperatura de Cristalização (T_c)

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de uma temperatura acima da T_m, ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular quando a estrutura permitir. Esta ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica promovendo a cristalização. A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor Tc, estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra. Ou de forma dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (normalmente a uma taxa constante) e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura. Como a cristalização acontece em uma faixa de temperatura é comum definir um valor único chamado de temperatura de cristalização Tc, que é a temperatura aonde a taxa de cristalização é máxima.

2.4.4 Temperatura de Degradação

Em temperaturas ainda mais altas que a Tm, teremos a degradação das cadeias poliméricas, as cadeias serão quebradas em cadeias menores o que irá influenciar negativamente nas propriedades mecânicas do material. A degradação acontece porque as altas temperaturas fornecem energia para a quebra das ligações covalentes entre os átomos de carbono que formam a cadeia principal. Estas diferentes transições acontecem pelas diferentes magnitudes das forças de interação existentes dentro de um polímero e resultam no fato de observarmos diferentes respostas mecânicas nos polímeros para cada faixa de temperatura.

2.5 – Processos de Cristalização

A maioria dos polímeros cristaliza em uma faixa de temperaturas que pode se estender de 30°C acima da Tg a 10°C abaixo da Tm. A taxa de cristalização começa a aumentar ao atingirmos temperaturas abaixo da temperatura de fusão e vai a um máximo e depois começa a diminuir com o decréscimo da temperatura. O progresso da cristalização isotérmica foi modelado por Avrami e pode ser expresso pela equação: (CANEVAROLO, 2002)

$$x(t) = 1 - e^{(-Kt^n)}$$

Onde: $x(t)$ é a fração cristalizada em um tempo t onde K e n são constantes. K contém parâmetros de nucleação e crescimento; n é um número inteiro que depende do mecanismo de nucleação e da forma do crescimento do cristal. Esta modelagem apresenta várias limitações entre elas a eventual impossibilidade de cálculo do n, não se tem certeza se n permanece constante durante todo o processo o que faz com que este modelo preveja tempos de cristalização mais curtos que o observado experimentalmente. A Figura 13 mostra a evolução da taxa de crescimento da fração cristalina com o tempo para diferentes temperaturas.

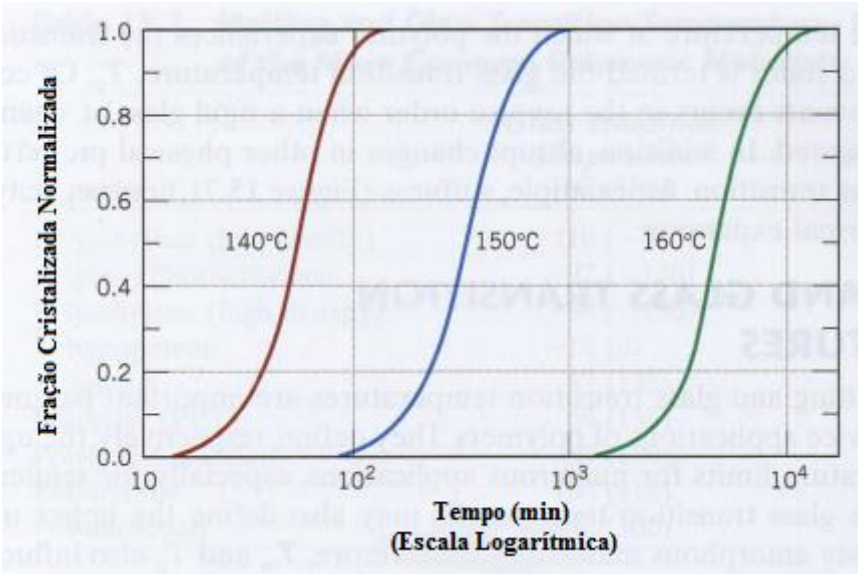

Figura 13 - Fração cristalina no tempo para diferentes temperaturas (Adaptado de: CALLISTER, 2007).

2.6 – Polietileno

O polietileno é o polímero com estrutura molecular mais simples. Consiste em uma longa espinha dorsal de átomos de carbono ligados covalentemente entre si, com um par de átomos de hidrogênio ligados a cada carbono; ao final da cadeia localiza-se um grupo metil. A estrutura é mostrada esquematicamente na Figura 14.

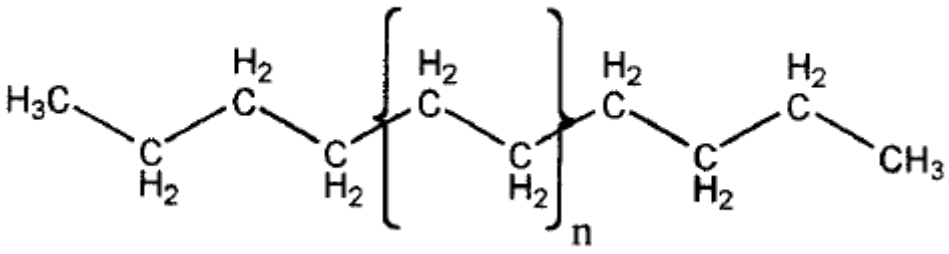

Figura 14 - Estrutura química do polietileno puro. (PEACOCK, 2000)

Segundo PEACOCK (2000), o polietileno é um polímero termoplástico semicristalino, flexível, leve, translucido e impermeável à água. A ampla utilização é devida às suas propriedades no estado sólido (características físicas, químicas e elétricas) e sua inércia química. Essas qualidades, aliadas com seu baixo custo e rápido processamento, faz com que seja o material escolhido em inúmeras aplicações. Suas propriedades, apesar da composição química manter-se constante, são acentuadamente influenciadas pela cristalinidade

(também afirmada por DOAK (1996)), pela polimerização, densidade, etc. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica.

De acordo com BILLMEYER (1984), o polietileno foi produzido primeiramente em laboratórios das Indústrias Imperial Chemical, Ltd. (ICI), Inglaterra, em um experimento fortuito onde o etileno (e outros elementos químicos que permaneceram inertes) foi submetido à pressão de 1400atm à 170ºC. O oxigênio presente na reação permitiu que houvesse iniciação no processo de polimerização. O fenômeno foi descrito pela primeira vez em 1936 por E. W. Fawcett em Staudinger.

Existem muitos tipos de polietileno, todos mantendo a mesma espinha dorsal de carbonos ligados covalentemente com hidrogênios ligados. As variações são consequência principalmente de ramificações que modificam a natureza do material. São muitos tipos de ramificações, podendo ser um simples grupo alquil até funções ácido e éster. Ramificações e outros defeitos na cadeia principal limitam o grau de cristalinidade da amostra. Portanto, cadeias com menos defeitos terão maior grau de cristalinidade. Como as regiões cristalinas apresentam empacotamento melhor do que as regiões não cristalinas, a densidade final da resina irá aumentar se o grau de cristalinidade aumentar. Geralmente, quanto maior é a quantidade de ramificações, menor a densidade do sólido. As principais classes de polietileno são ilustradas na Figura 15. Os vários tipos de polietileno exibem uma larga variação nas propriedades, atributos específicos que dependem das características morfológicas e moleculares da resina. Cada variação apresenta suas próprias características.

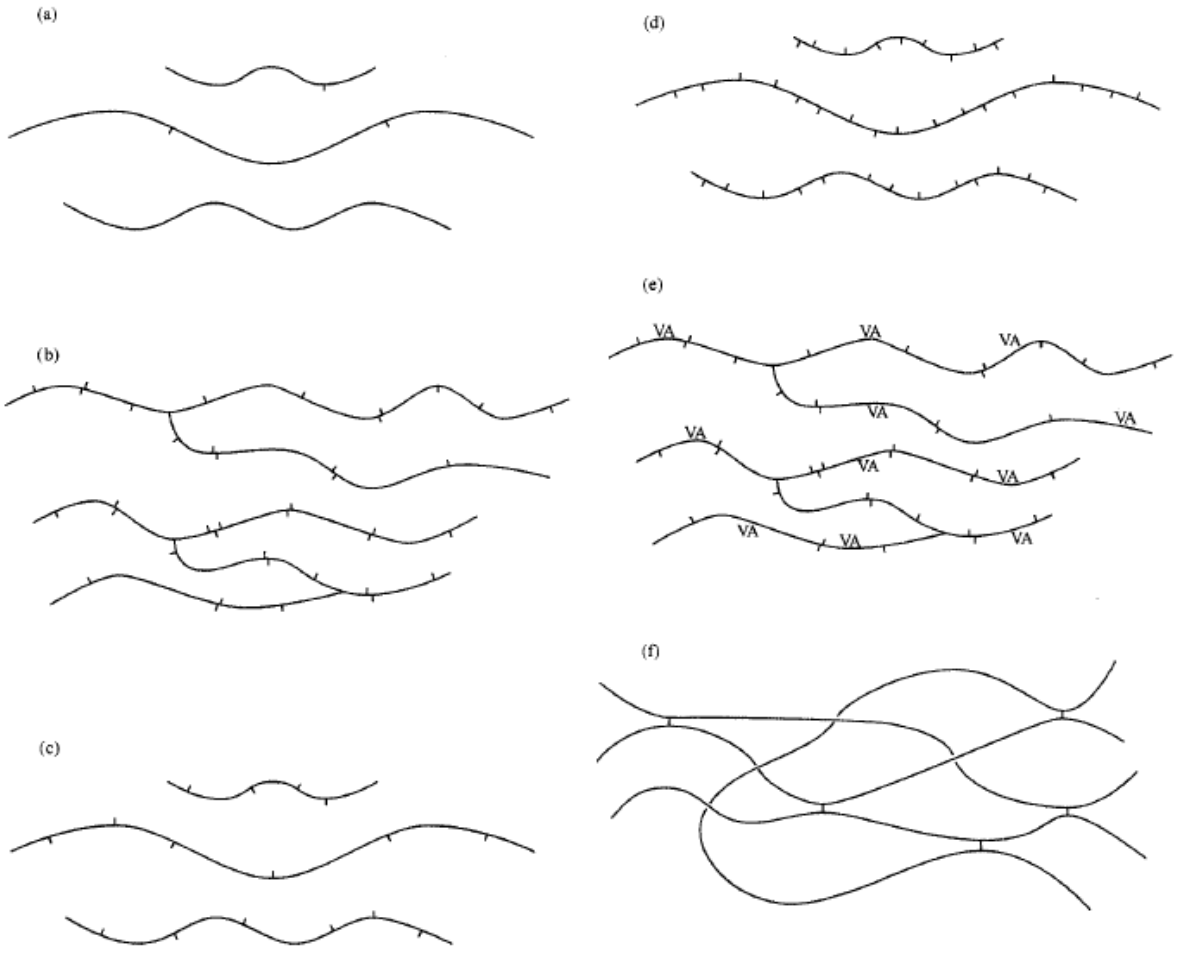

Figura 15 - Representação esquemática de diferentes classes de polietileno. (a) PE de alta densidade; (b) PE de baixa densidade; (c) PE linear de baixa densidade; (d) PE de ultra baixa densidade; (e) copolímero etileno vinil acetato; (f) PE de ligação cruzada. (PEACOCK, 2000)

2.6.1 Tipos de Polietileno

Os principais tipos de polietileno são citados abaixo:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE);

- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE);

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE);

- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE);

- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE).

A principal diferença entre os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Essas características

influenciam diretamente a densidade, cristalinidade, as propriedades e suas aplicações. A Tabela 1 apresenta uma comparação numérica de diferentes tipos de polietileno, destacando as principais propriedades físicas e seus limites.

Tabela 1 - Principais propriedades de diferentes tipos de polietileno. (Adaptada de: PEACOCK , 2000)

Propriedade	PEAD	PEBD	PELBD	PEUBD
Densidade (g/cm³)	0,94-0,97	0,91-0,94	0,90-0,94	0,86-0,90
Grau de Cristalinidade por DSC (%)	55-77	30-54	22-55	0-22
Módulo Elástico (MPa)	1000 - 1380	172,4 - 344,8	262,0 - 896,3	<262,0
Tensão Limite de Escoamento (MPa)	17,9 - 31,0	9,0 - 19,3	7,6 - 19,3	<7,6
Temperatura de fusão (°C)	125-132	98-115	100-125	60-100

2.6.1.1 Polietileno de Baixa Densidade

COUTINHO *et al.* (2003) diz que as numerosas ramificações presente no PEBD reduzem seu grau de cristalinidade, bem abaixo em comparação com o PEAD, resultando em um produto mais flexível e com ponto de fusão mais baixo. Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. As ramificações com grandes cadeias conferem características desejáveis de processamento como elevada resistência do fundido aliada com relativamente baixa viscosidade. Essas características são adequadas para processamento por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Sendo assim apresentando aplicações como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, sacolas de lixo, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras.

DOAK (1996) diz que o PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. As propriedades físicas do PEBD são apresentadas na Tabela 2. Os valores

aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e da densidade. Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados, causam inchamento à temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas.

Tabela 2 - Propriedades Físicas do PEBD. (Coutinho et al. 2003)

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, n_D	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

2.6.1.2 Polietileno de Alta Densidade

Segundo PEACOCK (2000), a natureza linear do PEAD permite o desenvolvimento de altos graus de cristalinidade. O que leva a alta rigidez e a menor permeabilidade de todos os tipos de polietileno. Essa combinação o faz apropriado para retenção de líquidos como leite, detergente, baldes, tanques de armazenamento químico e tubos para extração de petróleo. Além da baixa permeabilidade, resistência à corrosão e rigidez são propriedades desejáveis para aplicações para transporte de fluidos via tubos, seja de água, esgoto ou gás natural.

A linearidade das cadeias e consequentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, levando a cristalinidade ser mais elevada que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta. Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD finos são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD. (GUITÍAN, 1995)

As características mecânicas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 3. Enquanto a Tabela 4 evidencia as consequências nas propriedades causadas pela presença de ramificações.

Tabela 3 - Propriedades Mecânicas do PEAD. (Coutinho *et. al*, 2003)

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm³	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 - 132
Ponto de escoamento, MPa	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração, MPa	25 - 45	20 - 40
Alongamento, %		
No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 - 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	

Tabela 4- Efeito das ramificações sobre as propriedades do polietileno. (Coutinho *et. al*, 2003)

Propriedade	PEAD Linear ~ 1 CH_3 / 1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH_3 / 1000 carbonos	
Índice de fluidez (MFI)	5	11	7	1
Densidade (g/cm³)	0,968	0,966	0,918	0,918
Ponto de escoamento (MPa)	33	31	6,2	11,5
Deformação no ponto de escoamento (%)	9	9	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	8,5	10,5
Alongamento limite (%)	900	990	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m²)	9	50	Não quebra	

COUTINHO *et al.*(2003) afirma que o PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Citando alguns objetos produzidos com PEAD: baldes e bacias; banheiras infantis; brinquedos; potes para alimentos; assentos sanitários; tampas para garrafas e potes; embalagens para detergentes; cosméticos e defensivos agrícolas; isolamento de fios elétricos; revestimento de tubulações metálicas, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos; dutos para mineração e dragagem; sacos para lixo e sacolas de supermercados. O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e translucido. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na de tampas sem rosca (flexíveis).

2.7 – Poli(metacrilato de metila)

O poli(metacrilato de metila) ou poli(metil-2-metilpropenoato) é um material termoplástico rígido, transparente e incolor. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 16. É considerado um dos polímeros mais modernos e com maior qualidade do mercado, por sua facilidade de adquirir formas, por sua leveza e alta resistência. É

substituto do vidro em diversas ocasiões porque quando comparado com o vidro é menos denso, apresenta maior resistência ao impacto, produzido a temperaturas significantemente menores (250ºC enquanto o vidro 1200ºC), dureza inferior sendo menos resistente a riscos.

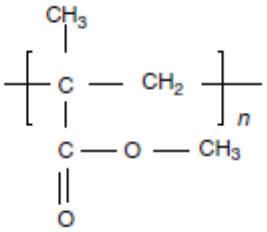

Figura 16 - Estrutura química do PMMA. (MARK, 2007)

BRISTON e MILES (1975) contam que a história dos monômeros acrílicos começou em 1843 após a realização da primeira síntese do ácido acrílico. Seguido em 1865 da preparação do etilmetacrilato, por Frankland e Duppa, já em 1877, Fittig e Paul notaram que ele possuía certa tendência para polimerização. Por volta de 1900, a maioria dos acrílicos mais comuns haviam sido preparados em laboratório e ao mesmo tempo já existiam alguns trabalhos sobre a sua polimerização. Em 1901, o Dr. Rohm, na Alemanha, começou um trabalho sistemático no campo de acrílicos e mais tarde tomou parte ativa no desenvolvimento industrial do éster acrílico naquele país. O poli(metacrilato de metila), chamado de PLEXIGLAS®, foi o primeiro polímero acrílico produzido industrialmente por Rohm e Maas, em 1927. Foi vendido como uma solução do polímero em solvente orgânico e usada principalmente em lacas e formulações para revestimentos superficiais. Mais tarde, Rowland Hill (ICI) estudou o metacrilato e sua polimerização, enquanto que Crawford (também da ICI) desenvolveu um método econômico para a fabricação de monômeros.

O PMMA se destaca de outros plásticos, pois apresenta alta transmissão de luz, vida em serviço extremamente alta, alta resistência a luz ultravioleta, alto grau de compatibilidade com o tecido humano, boa resistência a solventes, opções ilimitadas de coloração, alta resistência a mudanças de clima. Adicionalmente, é o polímero termoplástico mais duro, pode ser fabricado de todos os métodos de termoformagem e é reciclável. Suas aplicações são variadas: na indústria automotiva reside em lentes de faróis internos e externos, tetos solares de veículos de luxo, iluminação do painel interno. Em produtos de consumo, aquários de variados tamanhos, por exemplo o aquário localizado na Califórnia (Figura 17) que apresenta 33 centímetros de espessura para suportar a pressão da água, *displays* de LCD, lentes dos capacetes de segurança, pintura, mobília, acessórios

femininos (bolsas, sapatos, salto alto) e muitas outras; na medicina implantes de lentes, lentes de contato duras, ossos substitutos, preenchimentos, dentaduras. (WIKIPÉDIA, 2014)

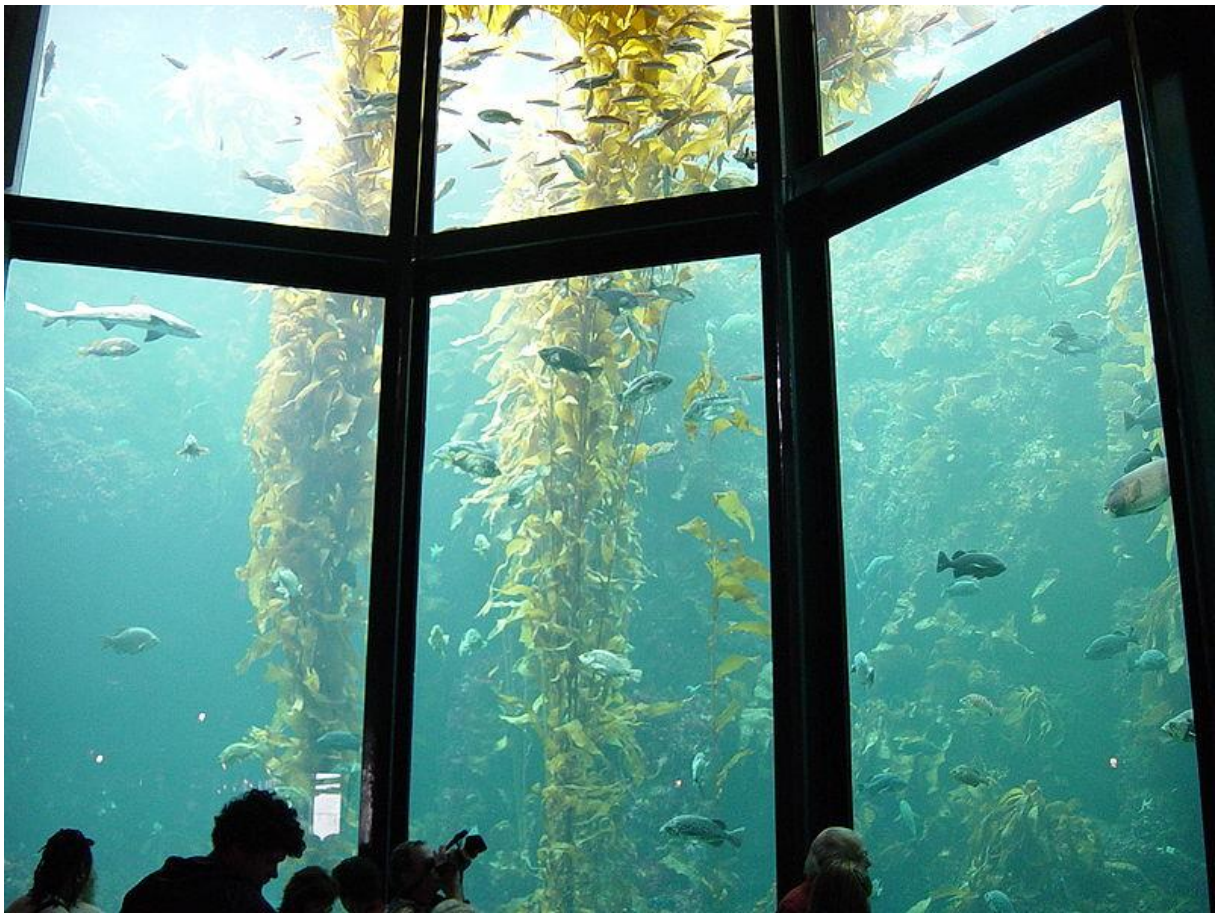

Figura 17 - Aquário com 10 metros de altura, em Monterrey (Califórnia, EUA). Possui 33cm de espessura para suportar a pressão da água. (WIKIPÉDIA, 2014)

2.8 - Calorimetria Diferencial Exploratória

É uma técnica termoanalítica em que a diferença na quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma amostra e de uma referência é medida em função da temperatura. A amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura. É realizada através da medida instantânea da capacidade térmica da amostra como função da temperatura durante o aquecimento/resfriamento. Os resultados são fornecidos em um termograma de fluxo de calor por temperatura. Os picos endotérmicos são referentes à fusão, cura enquanto os exotérmicos são referentes à cristalização, degradação, etc. Há dois tipos de DSC: (1) DSC de fluxo de calor e (2) DSC de compensação de potência. Em ambos, há a comparação da amostra em análise com a

referência. No primeiro caso, discos transferem calor para a amostra e para a referência enquanto termopares medem a variação de temperatura, calor específico e entropia. No segundo caso, a amostra e a referência são aquecidas independentemente. O sistema é controlado por dois *loops*, um controla a temperatura média de forma que a amostra e a referência possam ser aquecidas e resfriadas a certa velocidade e o segundo faz com que a potência tenda a restaurar o equilíbrio de temperatura entre a amostra em relação à referência, caso haja diferença.

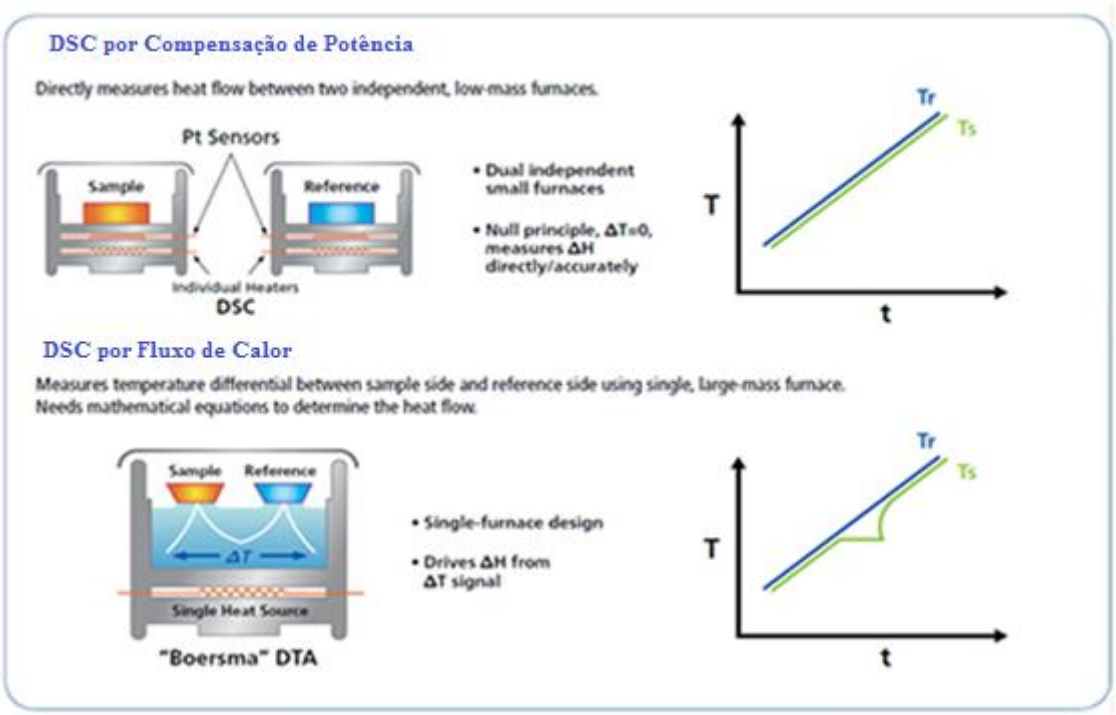

Figura 18 - Comparação entre os dois tipos de DSC.

2.9 - Difração de Raios-X

A difração de raios-x é uma técnica que fornece informações qualitativas e quantitativas de muitos aspectos como parâmetros de células unitárias, grau de cristalinidade, periodicidade das lamelas e graus de orientação. Existem dois tipos de difração de raios-x: (1) a de alto ângulo que compreende ângulos de 2º até 180º e (2) baixo ângulo que compreende ângulos de 0,2º a 2º. Somente será abordado o raio-x de alto ângulo.

2.9.1 - Difração de Raio-X de Alto Ângulo

Refere-se à difração de raios-x num alcance de ângulos (θ) de 2º a 180º. Normalmente refere-se aos ângulos de espalhamento em termos de 2θ. De acordo com CANEVAROLO (2002) para o PE, a maioria das informações úteis está na faixa de ângulos 2θ de 5º à 50º. Corresponde a um alcance de espaçamentos atômicos da ordem de 2 à 20Å. Essa faixa abrange a maioria dos planos cristalinos mais importantes e as separações intermoleculares mais importantes das regiões amorfas. As regiões cristalinas difratam os raios-x à baixos ângulos enquanto as regiões não-cristalinas provocam espalhamento difuso na região de 2θ em torno de 20º (Figura 19).

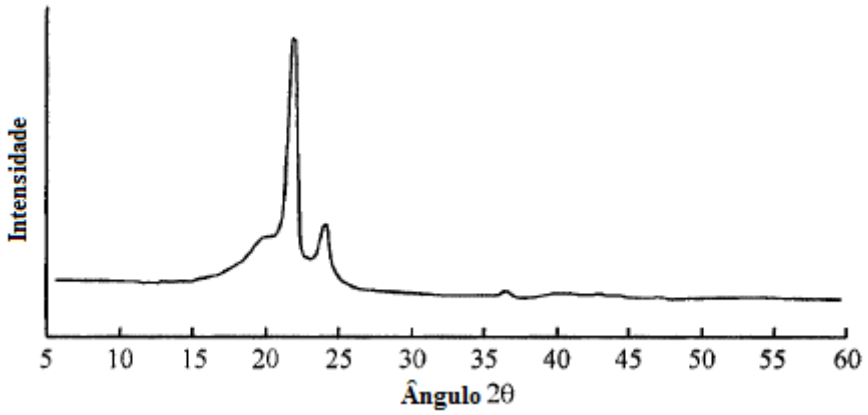

Figura 19 - Gráfico de raios-x de alto ângulo (WAXRD) intensidade como função do ângulo 2θ para amostra de PELBD irradiado por radiação de Cobre. (Adaptado de PEACOCK, 2000).

2.10 – Densidade

Segundo PEACOCK (2000) muitas propriedades de polímeros podem ser estimadas através do valor de sua densidade, isso é possível devido à natureza semicristalina dos polímeros.

Já que regiões cristalinas são regiões de maior empacotamento atômico, quanto maior a proporção de fase cristalina maior é a densidade. A relação entre região cristalina e amorfa controla as propriedades do polímero, sendo assim, o conhecimento da densidade de uma amostra revela um pouco de sua morfologia e propriedades. Estando densidade e cristalinidade relacionadas, os fatores que afetam a densidade são os mesmos que afetam a cristalinidade. Então, os polímeros que apresentam mais ramificações e maior taxa de resfriamento vão apresentar menor densidade. Quanto às propriedades mecânicas, os polímeros que apresentarem maior densidade,

apresentarão maiores valores de módulo elástico, tensão limite de escoamento e elongação no escoamento.

2.11 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeitos a esforços mecânicos. Estão relacionadas à capacidade do material de resistir aos esforços aplicados sem haver deformação plástica, colapso plástico ou fratura. A resposta à solicitação mecânica vem acompanhada de mudanças nas dimensões do corpo de prova e pode ser correlacionada com sua morfologia e características moleculares. As propriedades mecânicas dos corpos de prova são controladas pelo histórico de processamento e limites próprios do material em análise. A Figura 20 aponta as principais regiões de uma curva Tensão x Deformação.

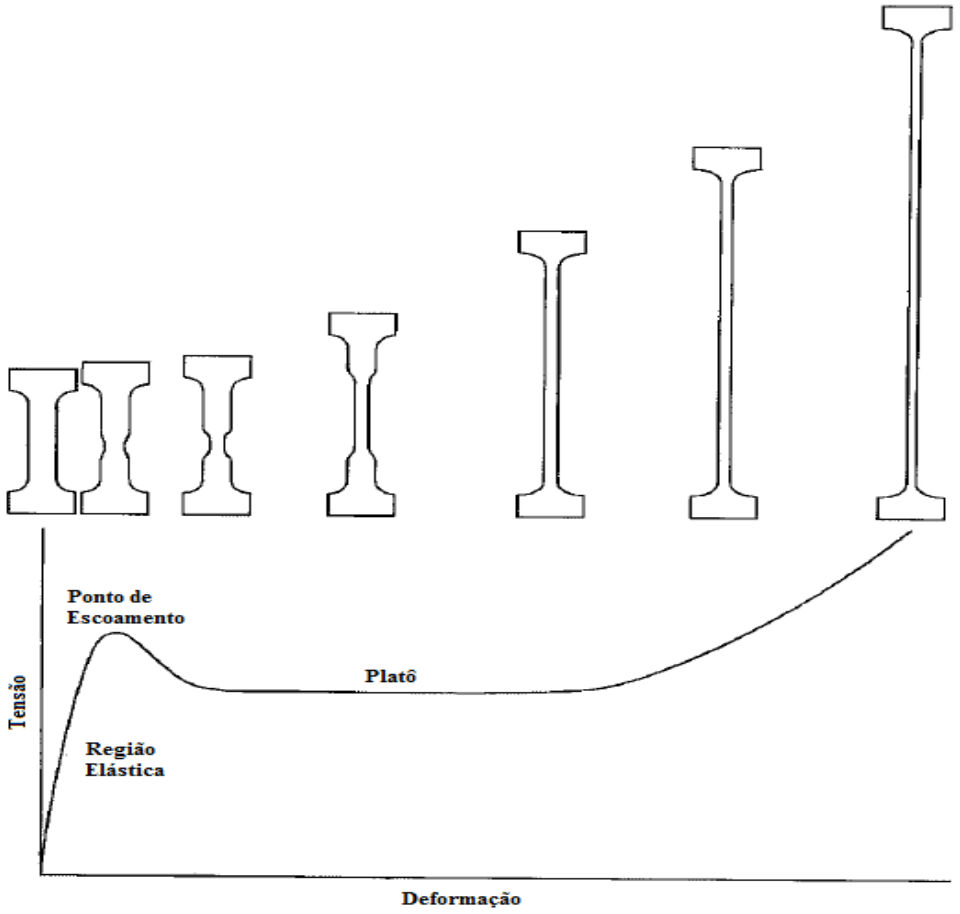

Figura 20 - Curva Tensão x Deformação generalizada para o polietileno ilustrando os principais fenômenos. (Adaptado de: PEACOCK, 2000).

2.11.1 Módulo Elástico (Módulo de Young)

Quando um corpo de prova é sujeito a uma solicitação, existe uma deformação inicial anterior ao escoamento que é recuperável caso esta força seja removida, chamada de região elástica. O valor do módulo de Young é útil somente quando o material obedece a Lei de Hooke, isto é, a deformação é proporcional à força aplicada. A constante elástica é a tensão requerida para deformação dividida pela deformação obtida. É uma medida de rigidez, portanto, quanto maior o módulo mais rígido será o material. Para os polímeros o módulo elástico aumenta com o grau de cristalinidade.

PEACOCK (2000) afirma que há diversos modos de se calcular o modo elástico, quatro deles são apresentados na Figura 21: (1) Módulo Inicial; (2) Módulo Tangente à 1%; (3) Módulo Corda e (4) Secante a 1%.

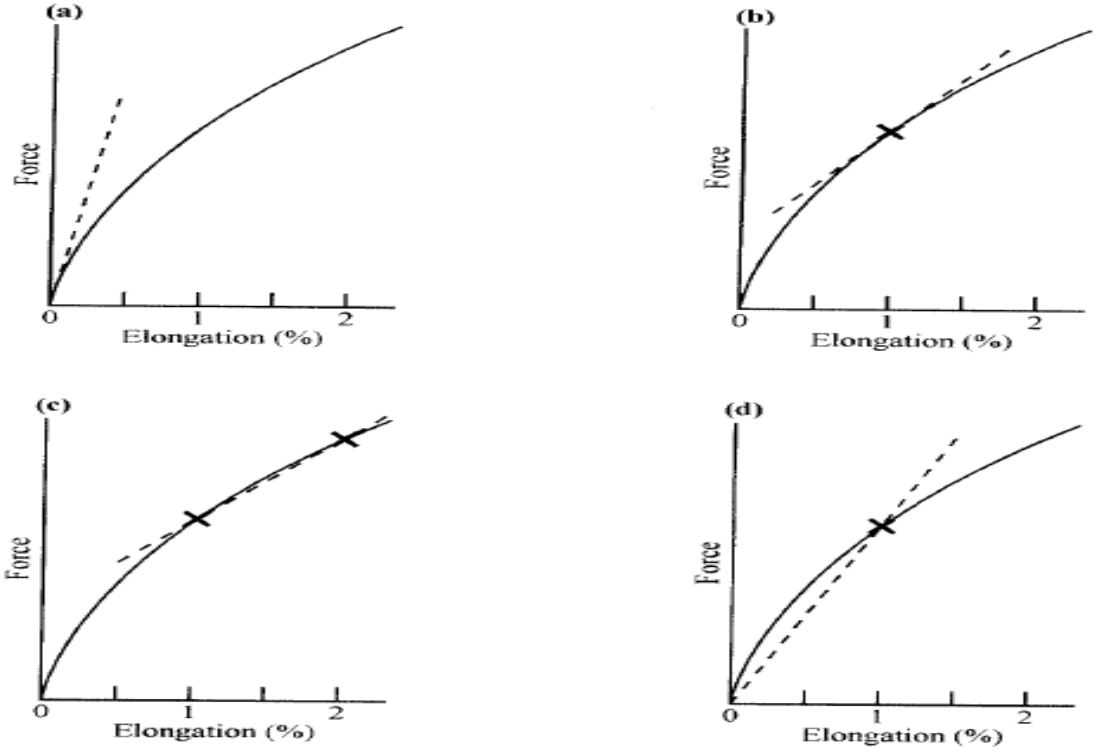

Figura 21 - Ilustração esquemática dos quatro principais métodos de calculo do módulo elástico. (a) Módulo Inicial; (b) Tangente a 1%; (c) Corda e (d) Secante a 1%. (PEACOCK, 2000)

2.11.2 Tensão de Escoamento

Escoamento é o ponto a partir do qual toda deformação sofrida pelo corpo de prova é plástica, causando mudanças permanentes nas dimensões do corpo de prova. É um ponto de grande interesse prático

porque representa a carga/tensão máxima admissível que determinado material pode suportar enquanto desenvolve sua função. Segundo a norma ASTM D638, é definido como o primeiro ponto em que há incremento na deformação sem haver incremento na tensão. Uma vez que a amostra é escoada, suas dimensões são mudadas e possivelmente não respeitará os requerimentos, sejam mecânicos ou dimensionais, de serviço. A amostra continuará a deformar a não ser que seja removida a carga. A tensão de escoamento é calculada através da razão entre força que a amostra escoa pela área da seção transversal.

$$\sigma_{escoamento} = \frac{Força\ que\ provoca\ escoamento}{área\ da\ seção\ transversal}$$

Assim como o módulo elástico, é correlacionada com grau de cristalinidade e densidade do corpo de prova. A Figura 22 evidência que quanto maior a cristalinidade maior é a tensão de escoamento.

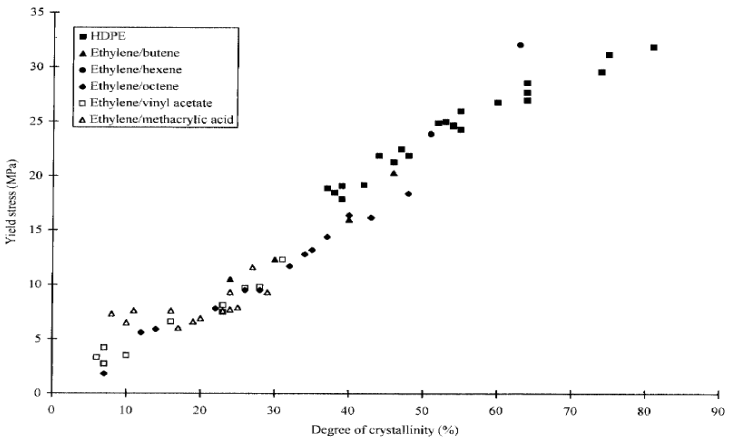

Figura 22 - Variação da tensão de escoamento por grau de cristalinidade para alguns polietilenos. (PEACOCK, 2000)

2.11.3 Deformação no Escoamento

É a deformação na tensão de escoamento. É calculada pela razão do comprimento imediato do corpo de prova dividido pelo comprimento inicial.

$$\varepsilon_{escoamento} = \frac{Comprimento\ imediato\ no\ escoamento}{Comprimento\ inicial}$$

3. Materiais e Métodos

3.1 – Polímeros

Ambos PE utilizados foram da BRASKEM enquanto o PMMA da Nitriflex. A Tabela 5 mostra os valores de densidade, tensão de escoamento e deformação no escoamento fornecidos pelos fabricantes. A empresa Nitriflex não forneceu as informações de seu produto.

Tabela 5 - Materiais Utilizados.

	Densidade (g/cm³)	Tensão Escoamento (MPa)	Modulo Elástico (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Produto
PEBD	0,921	12,00	-	Não Informado	LD5000A
PEAD	0,944	23,00	760	13	GM 7746C
PMMA	-	-	-	-	PMMA 920

3.2 – Moldagem por Compressão

Para o PEAD e o PEBD, os pellets foram colocados em um molde que tem o formato dos corpos de prova de tração de acordo com a norma ASTM D638 - tipo I (Figura 23) e levados à prensa hidráulica MA098 da Marconi à 175ºC. Foi esperado 10 minutos para estabilização e homogeneização da temperatura dos pellets dentro do molde. Posteriormente, seguiu-se para a prensagem do material que consistiu em catorze ciclos de aplicação seguida de alívio de pressão com intuito da retirada de gases. Essas etapas de carga e descarga foram realizadas na seguinte ordem: uma a 1 tonelada; uma a 2 toneladas; duas a 3 toneladas; três a 4 toneladas; três a 5 toneladas e quatro a 6 toneladas. Na última prensagem, mantem-se a pressão constante por 15 minutos. Então finalmente o material prensado é resfriado em banhos com água à 4ºC, 20ºC ou a 80ºC por 15 minutos, então são retirados e secados ao ar.

Para o PMMA, os pellets foram pré-aquecidas à 120ºC em estufa a vácuo modelo Marconi MA030 a -200mbar por 15 minutos. A secagem se faz necessária devido à formação de bolhas nos corpos de prova. Após, os pellets foram colocados no molde e prensados posteriormente sendo o processo é análogo ao PE. A Figura 24 mostra os corpos de prova fabricados.

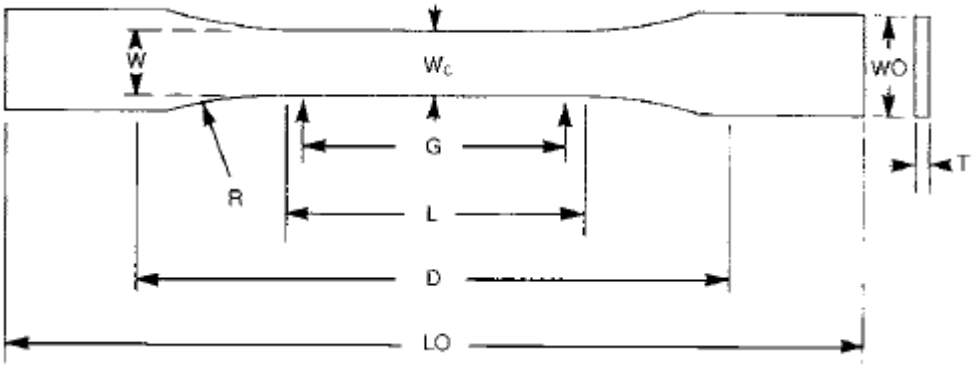

Figura 23 - Corpo de Prova em formato de gravata. (Fonte: ASTM D638)

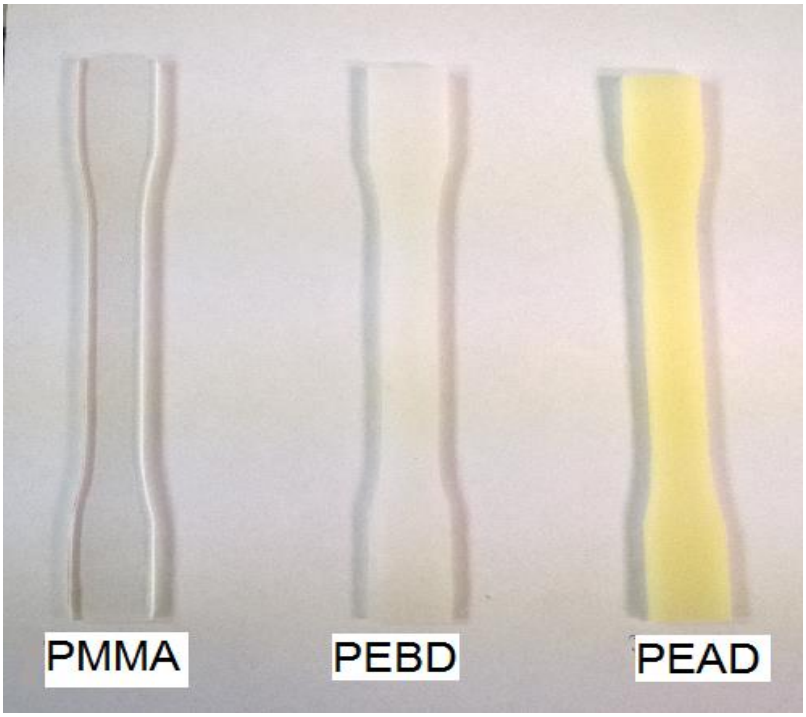

Figura 24 - Corpos de prova em formato gravata de acordo com ASTM D 638.

3.3 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os resultados do DSC foram realizados no Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano IMA-UFRJ. As análises de DSC dos polímeros foram realizadas em um equipamento da NETZSCH modelo DSC 204F1 Phoenix, sendo operado por fluxo de calor. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento/resfriamento. A Figura 25 mostra esquematicamente o processo, as amostras foram aquecidas, da temperatura ambiente até 150ºC, a uma taxa de 10ºC/min. Essa temperatura foi mantida por 2 (dois) minutos e em seguida foi resfriada

à temperatura de 20ºC à taxa de 10ºC/min; mantida novamente essa temperatura por 2 (dois) minutos, seguido de outro aquecimento, à 10ºC/min até 150ºC, após mantida a temperatura por 2 (dois minutos), segue-se outro resfriamento, até a temperatura ambiente a 10ºC/min.

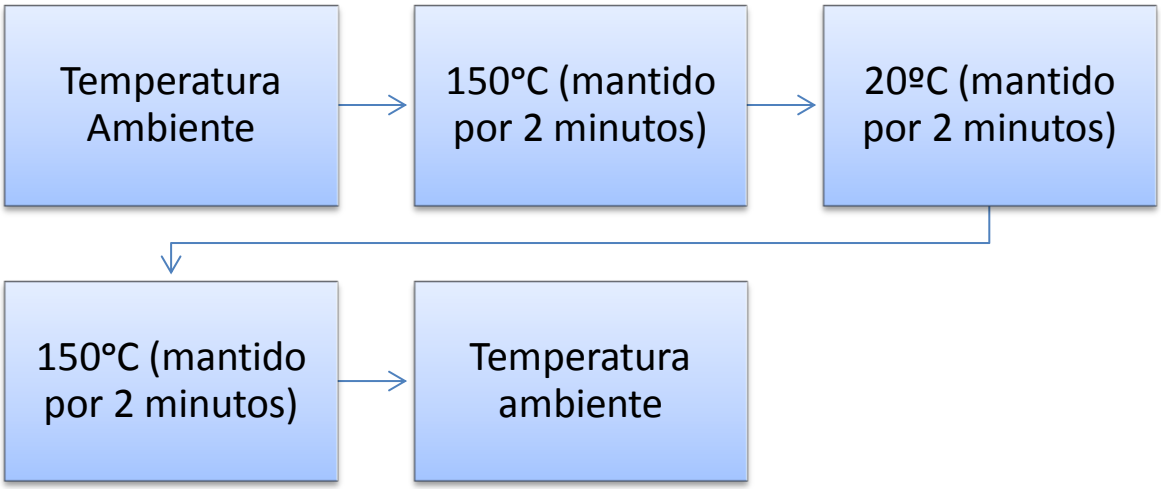

Figura 25 - Esquema mostrando o ciclo térmico do ensaio de DSC.

3.3.1 - Medida da Cristalinidade

Para a determinação do grau de cristalinidade, é calculada a área do pico endotérmico no termograma em termos de energia por massa, normalmente calorias ou joules por grama (cal/g ou J/g). Assume-se que o pico endotérmico é somente ocasionado por regiões cristalinas, assim, o grau de cristalinidade pode ser calculado através da razão entre entalpia de fusão medido e entalpia de fusão do polímero 100% cristalino.

$$\%\ Cristalinidade = \frac{Entalpia\ de\ Fusão\ medida}{Entalpia\ de\ Fusão\ do\ polímero\ 100\%\ Cristalino}$$

Segundo PEACOCK (2000), para o PEAD a entalpia de fusão 100% cristalino mais aceito é 290 J/g (69cal/g). A maior fonte de erro no grau de cristalinidade é a determinação da linha de base do pico endotérmico e depende do operador, normalmente a linha base é determinada através de uma linha reta entre os pontos de início e fim da fusão. A Figura 26 ilustra tal determinação.

A norma ASTM D3418 foi usada como referência.

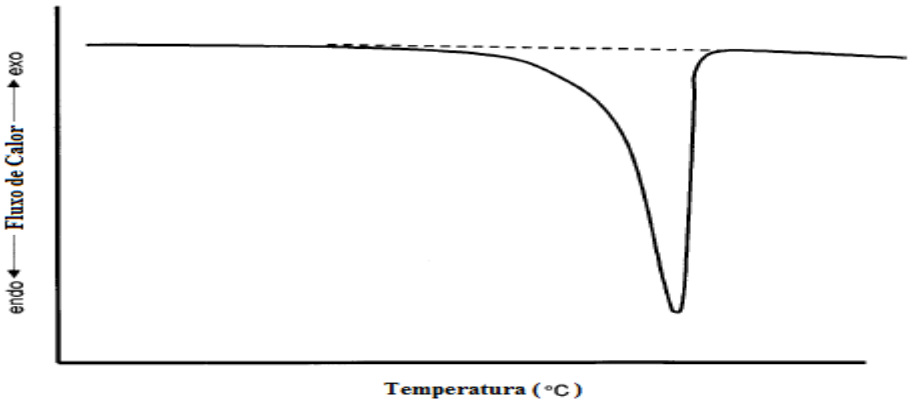

Figura 26 - Curva tipica de DSC para o polietileno. (Adaptado de: ASTM D3418)

3.4 – Difração de Raios-X

O ensaio de difração de raios-x foi feito em um Shimadzu, modelo XRD 6000, do laboratório Multiusuário de Caracterização da COPPE/UFRJ (LMC). O ângulo de espalhamento variou de 2º a 70º a uma taxa de 2º/min. Então, com os dados adquiridos, foi traçado um gráfico Intensidade x Ângulo de Espalhamento. O cálculo da cristalinidade foi realizado através do software Origin 6.0 da OriginLab. A Figura 27 demonstra uma difração genérica para o polietileno com seus respectivos planos de difração. O cálculo da cristalinidade consistiu na divisão da área abaixo da curva vermelha, que é característica de regiões cristalinas da área abaixo da curva preta, que é difração total do material. A região abaixo da curva azul é característica de regiões amorfas.

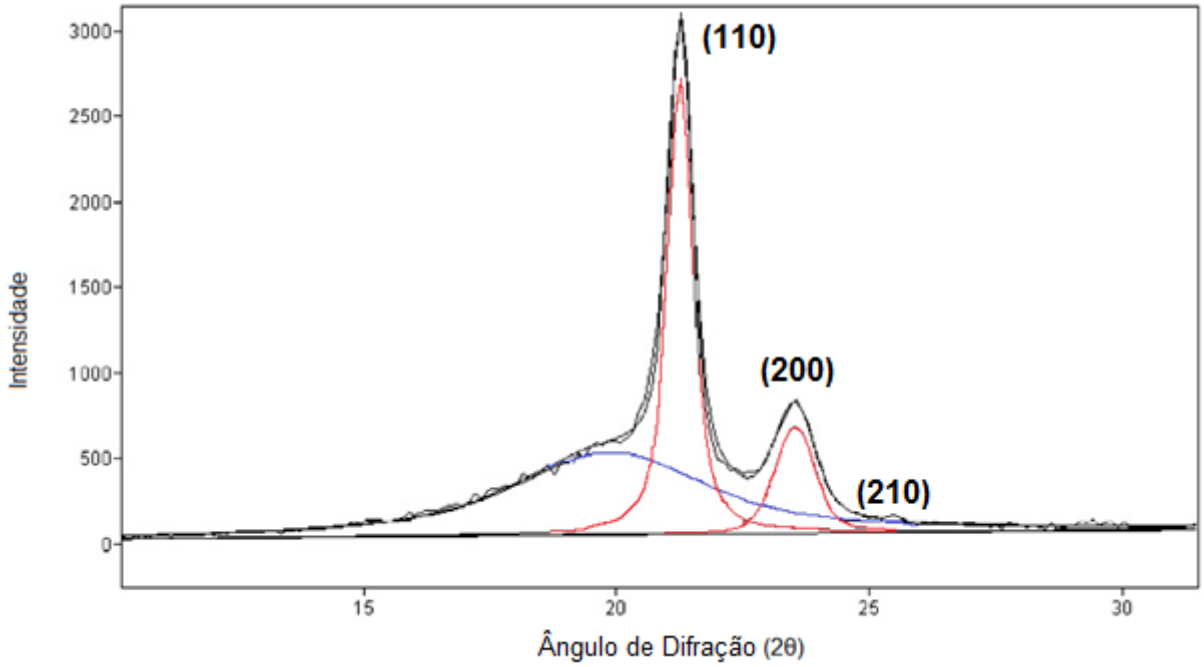

Figura 27 - Difração de Raios-x de alto ângulo para o PE. A região abaixo da curva azul consiste no espalhamento amorfo enquanto a região abaixo da curva vermelha consiste no espalhamento cristalino. (Adaptado de LAGARÓN *et al.*, 2000).

3.5 – Densidade

Para o cálculo da densidade, a norma ASTM D792 foi obedecida. Foi realizado na balança Ag200 da Gehaka (Figura 28) localizada no Laboratório de Polímeros da COPPE/UFRJ. Consistiu na realização de 3 medidas da massa das amostras à seco e posteriormente realizadas mais 3 medições imersas em água. Foi então calculada a média da massa à seco e à úmido e aplicada na equação 1, enquanto o desvio padrão foi calculado utilizando a equação 2.

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{seco}}{m_{seco} - m_{imerso}} \, x \, \rho_{fluido} \qquad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{(\sum_1^n X^2 - n\bar{X}^2)}{n-1}} \qquad (2)$$

Figura 28 - Balança AG200 utilizada para calculo da densidade.

3.6 - Ensaios de Tração

Seguindo a norma ASTM D638, os ensaios foram realizados através da aplicação de uma força uniaxial no material sob condições controladas até a ruptura ou até que a deformação atinja um valor pré-estabelecido. Durante o experimento, a tensão suportada e a deformação imposta ao material foram registradas.

O ensaio foi realizado em uma Máquina de Ensaio Universal INSTRON modelo 5582, localizada no Laboratório de Polímeros da COPPE/UFRJ. Foi utilizada uma célula de carga de 10kN, um extensômetro mecânico, foi fixada a velocidade de travessão e foram registrados a tensão suportada e a deformação imposta ao material. Os corpos de prova foram fixados em ambas extremidades por garras que se movimentam em direções opostas à velocidade mantida constante até a ruptura do corpo de prova. Para cada série de testes, foi calculada a média através da equação 3 e o desvio padrão através da equação 4.

$$\bar{X} = \frac{\sum_1^n X}{n} \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{(\sum_1^n X^2 - n\bar{X}^2)}{n-1}} \quad (4)$$

Os corpos de prova de PEBD e PEAD foram submetidos à velocidade de travessão de 50 mm/min enquanto para o PMMA 5 mm/min. A velocidade inferior dos testes do PMMA é um motivo de precaução

devido a abrupta fratura dos corpos de prova havendo a possibilidade da quebra do extensômetro.

Figura 29 - Maquina de Ensaio Universal INSTRON 5582.

3.6.1 Módulo Elástico

O método aplicado para o cálculo do módulo elástico foi o da secante a 2% utilizando a ASTM E111 como base. O cálculo foi realizado através do software Excel da MICROSOFT utilizando a análise gráfica de *linha de tendência*.

3.6.2 Tensão Limite de Escoamento

A determinação do ponto de escoamento foi realizada através do Origin®. Após traçar a curva tensão *versus* deformação, foi utilizada a função *derivada* que apresenta a razão entre tensão e deformação. Sendo o ponto de escoamento o ponto aonde não há incremento na tensão para a mesma deformação, o primeiro ponto onde a derivada apresentou o valor zero foi determinado como ponto de escoamento.

3.6.3 Deformação no Escoamento

O valor da deformação no escoamento foi determinado como o valor da deformação no ponto definido como escoamento.

4. Resultados e Discussão

4.1 - Calorimetria Diferencial Exploratória

Os dados obtidos das análises de DSC foram tratados no software Proteus® da NETZSCH. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da curva correspondente ao primeiro aquecimento. A Figura 30 mostra a curva de primeiro aquecimento do PEAD e analogamente para o PEBD. Para tal cálculo foi necessário à determinação de uma linha de base acima da curva. As linhas de base foram determinadas a partir de intervalos de temperatura seguindo um padrão para cada polímero. Para o PEAD o intervalo foi de 40ºC à 150ºC enquanto para o PEBD a faixa foi de 50ºC à 115ºC. As Figuras 31 e 32 apresentam as curvas sobrepostas de primeiro aquecimento para o PEBD e PEAD.

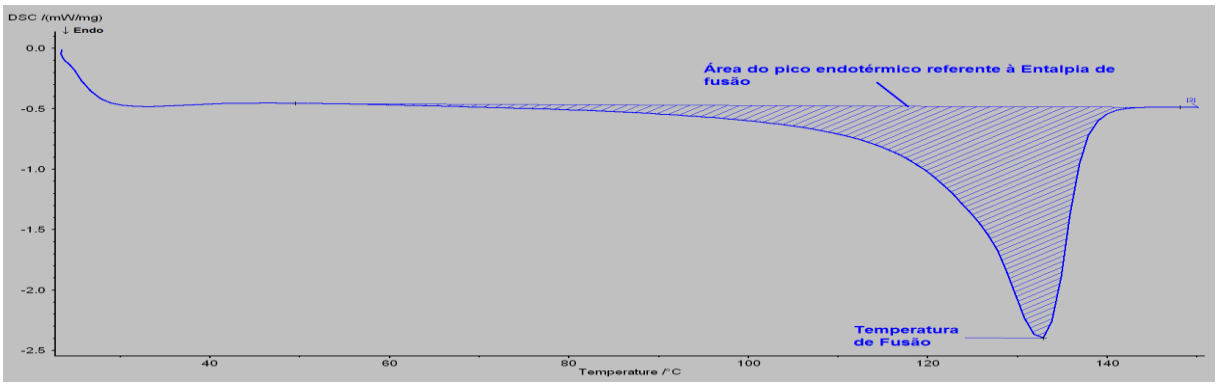

Figura 30 – Curva de primeiro aquecimento do PEAD.

4.1.1 Curvas de Primeiro Aquecimento

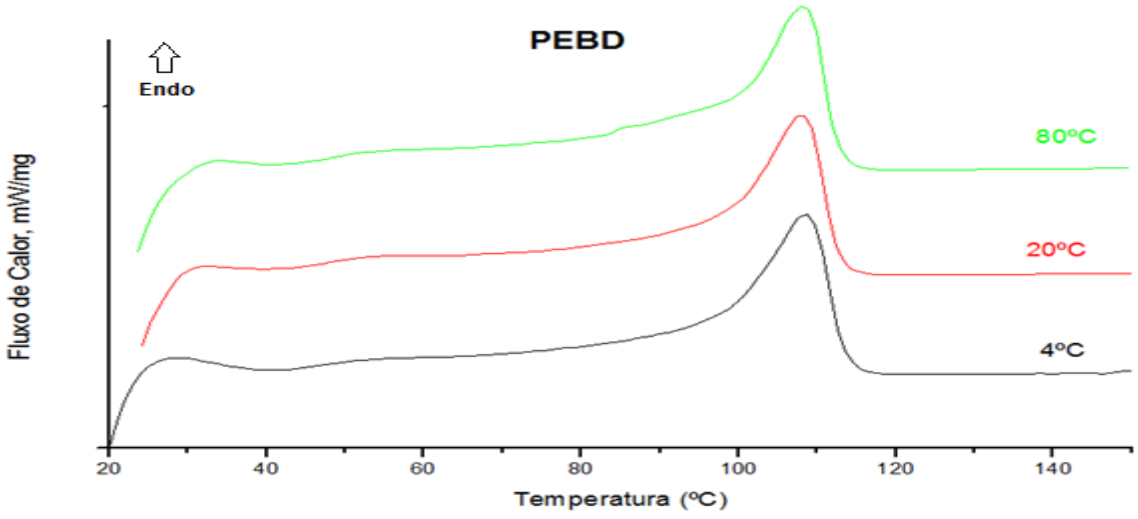

Figura 31 - Curvas de primeiro aquecimento para o PEBD.

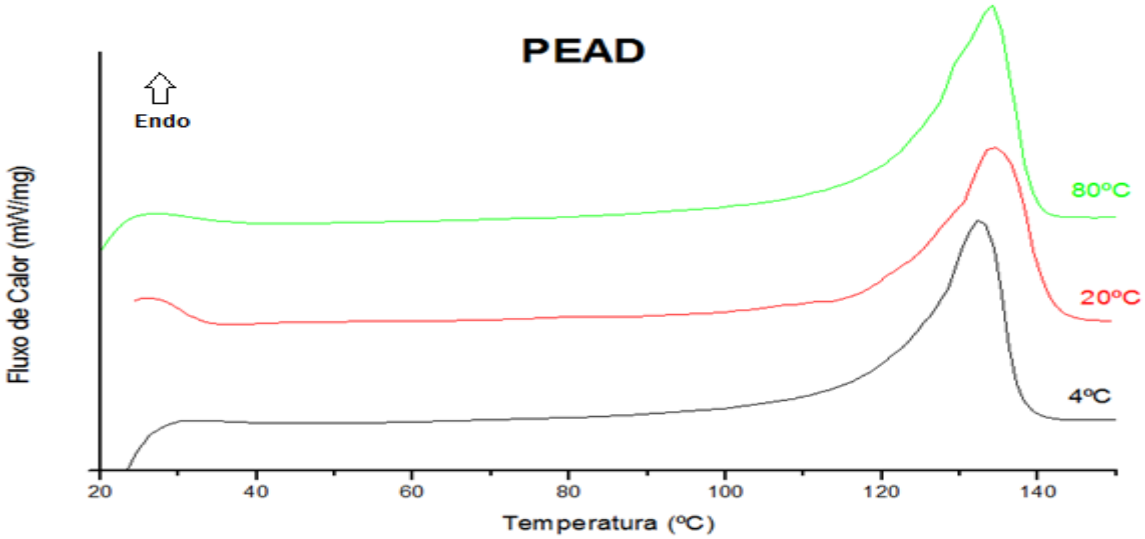

Figura 32 - Curvas de primeiro aquecimento para o PEAD.

4.2 – Temperaturas de Fusão

A determinação da temperatura de fusão foi realizada no Proteus®. Foi determinada onde a taxa de fusão dos cristais foi máxima, ou seja, o pico da curva endotérmica. Valores similares foram encontrados por FURUKAWA *et. al* (2006) para o PEAD e HATO & LUYT (2006) para o PEBD.

Tabela 6 - Temperaturas de Fusão para o PE.

Temperatura		
Temperatura de Resfriamento (ºC)	Fusão (ºC)	
	PEBD	PEAD
4	108,8	132,9
20	107,8	134,4
80	108,1	134,2

4.3 - Raios-X

Os difratogramas sobrepostos das amostras de PEBD e PEAD são apresentados nas Figuras 33 e 34 respectivamente. Os picos localizados

entre 15º e 25º, que correspondem aos planos cristalinos (110) e (200), do PEAD são mais estreitos que os do PEBD, evidenciando a maior organização espacial do PEAD.

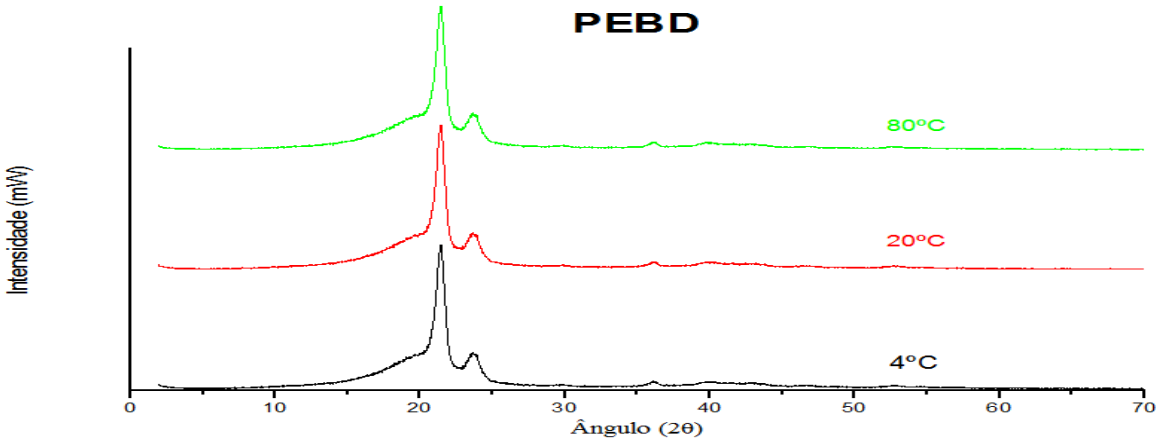

Figura 33 – Difratogramas sobrepostos das amostras de PEBD.

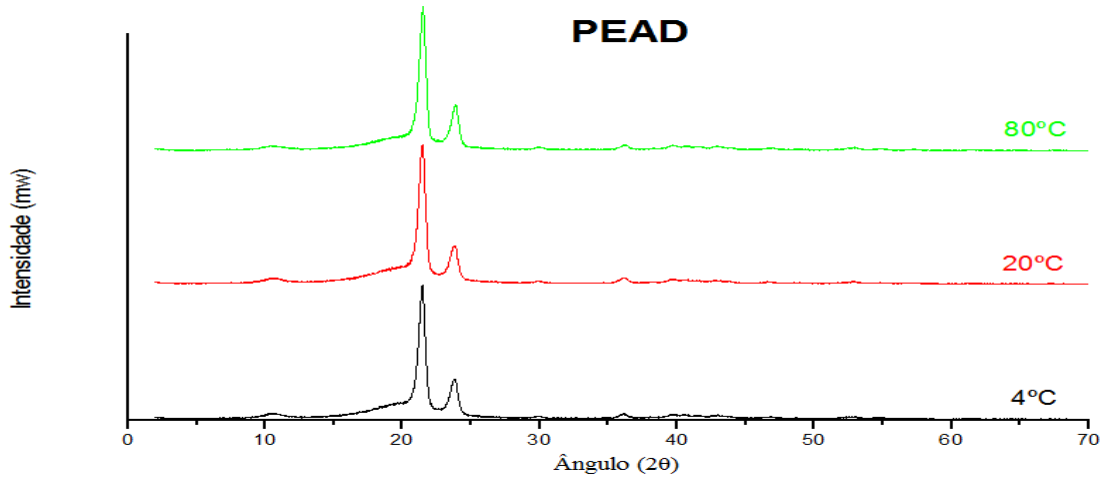

Figura 34 – Difratogramas sobrepostos das amostras de PEAD.

As difrações das amostras de PMMA são apresentadas na Figura 35. São revelados picos difusos entre 5º e 45º com máximos em 13,88º, 13,52º e 13,72º para as temperaturas de resfriamento de 4ºC, 20ºC e 80ºC. A presença de picos largos, difusos é característica de polímeros amorfos (HUSSAIN, MOHAMMAD, 1998; DEVIKALA *et al.*, 2013). Sendo assim, na difração de raios-x, quanto mais largos os picos, mais amorfo é o material. É um dado qualitativo, servindo somente para comparação. Os difratogramas são consistentes com a literatura

(TOMAR *et. al*, 2011; HUSSAIN & MOHAMMAD, 1998; KHAN *et. al*, 2009; DEVIKALA *et. al*, 2013 ; MONTAUNG *et al.*, 2012*)*.

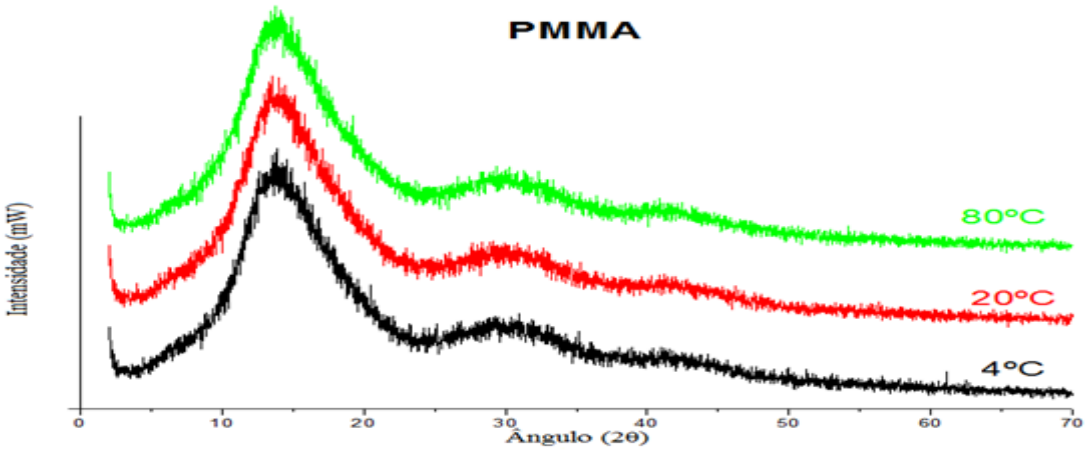

Figura 35 - Difratogramas sobrepostos das amostras de PMMA.

4.4 - Cristalinidade

O cálculo da cristalinidade foi realizado através dos resultados do DSC e DRX. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 7 e 8. As amostras de PE apresentaram a mesma tendência de aumento no grau de cristalinidade com aumento da temperatura de resfriamento. É um indicativo de que o grau de cristalinidade é afetado pela temperatura de resfriamento.

Observa-se também que a cristalinidade medida por DRX é maior que a medida por DSC. A diferença nas medidas consiste na natureza desigual dos equipamentos que levam em consideração diferentes grandezas físicas. Adicionalmente, o cálculo por DRX está mais sujeito a erros do que por DSC porque depende de dois parâmetros definidos pelo operador, a determinação da linha de base e da determinação da área de difração cristalina. Enquanto o DSC só depende de uma, a determinação da linha de base.

Tabela 7 - Cristalinidade do PEBD.

PEBD						
	Via DSC			Via DRX		
Temperatura de Resfriamento (ºC)	ΔHf medido (J/g)	ΔHf 100% (J/g)	Xc (%)	Área Cristalina	Área Total	Grau de Cristalinidade (%)
4	101,369	290	**34,955**	12465,6	34369,0	**36,3**
20	101,924	290	**35,146**	12755,7	33425,2	**38,2**
80	110,685	290	**38,167**	13435,2	32677,1	**41,1**

Tabela 8 - Cristalinidade do PEAD.

PEAD						
	Via DSC			Via DRX		
Temperatura de Resfriamento (ºC)	ΔHf medido (J/g)	ΔHf 100% (J/g)	Xc (%)	Área Cristalina	Área Total	Grau de Cristalinidade (%)
4	157,463	290	**54,298**	11351,3	19984,9	**56,8**
20	168,104	290	**57,967**	11239,3	19209,1	**58,5**
80	180,335	290	**62,184**	12360,1	19118,5	**64,7**

4.5 – Densidade

Os valores de densidade do PEBD e do PEAD foram apresentados na Tabela 9. Os valores encontrados coincidem com o valor fornecido pelo fabricante. Adicionalmente, o valor de densidade do PEAD é próximo ao calculado por FURUKAWA *et. al* (2006) e ASTM D792, e do PEBD é similar ao calculado por EVANS & ALDERSON (1992).

Os valores da densidade das amostras de PE aumentaram com o aumento da temperatura de resfriamento, o que indica que a densidade além de ser dependente da temperatura de resfriamento, depende também do grau de cristalinidade.

Ainda que não tenham sido fornecidos os dados do PMMA pelo fabricante, o valor calculado é consistente com os valores encontrados por MARK (1985), DOSTAL (1988), MIT (2014), MatWeb (2014), MatBase (2014). É observado que o valor da densidade do PMMA não varia com a mudança na temperatura de resfriamento, que é uma característica de polímeros amorfos. Sendo assim, uma constatação da natureza amorfa do PMMA.

Tabela 9 - Densidade do PEBD e PEAD.

Densidade (g/cm³)			
Temperatura de Resfriamento (ºC)	PEBD	PEAD	PMMA
4	0,9073±0,0037	0,9277±0,0066	1,1861±0,0051
20	0,9121±0,0035	0,9338±0,0068	1,1869±0,0009
80	0,9282±0,0015	0,9445±0,0014	1,1881±0,0006

4.6 - Propriedades Mecânicas

A Figura 36 mostra seis corpos de prova, dois para cada temperatura de resfriamento, referentes à cada material ensaiado. Observa-se que nenhum corpo de prova de PEAD rompeu durante os ensaios, chegando a deformações na ordem de 800%.

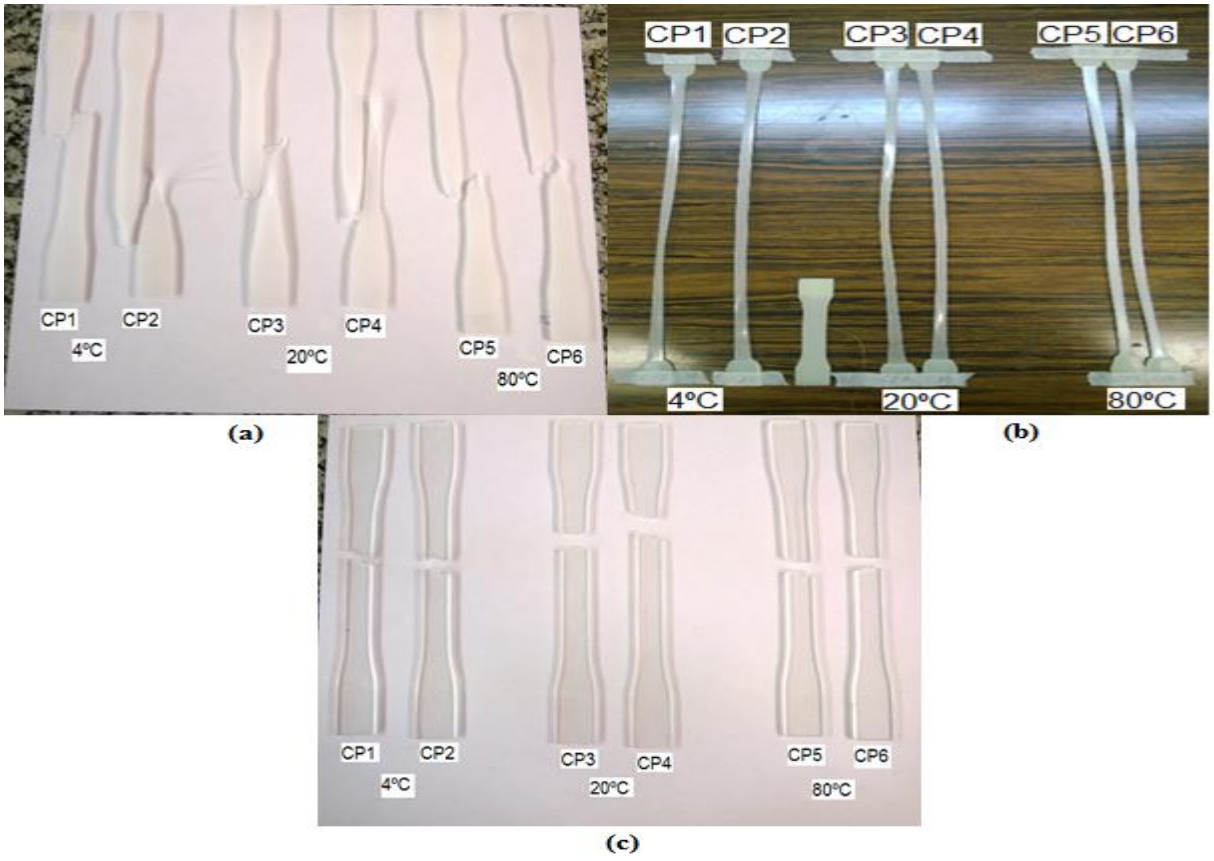

Figura 36 - (a) Corpos de Prova de PEBD fraturados. (b) Corpos de prova de PEAD a 840% de deformação. (c) Corpos de Prova de PMMA fraturados.

4.6.1 Curvas de Tensão *versus* Deformação

As Figuras 37 até 42 apresentam as curvas tensão *versus* deformação das amostras de PE. As curvas foram obtidas no software Excel da MICROSOFT e apresentam os dados obtidos nos testes de tração realizados na INSTRON 5582. A temperatura no laboratório foi de aproximadamente 21,6ºC.

Observa-se que os corpos de prova de PEAD são submetidos à deformação acima de 840% e não rompem devido a sua natureza linear. Os ensaios foram interrompidos antes da ruptura, pois a estes valores de deformação há estiramento fora da zona útil do corpo de prova, o que gera dados incorretos.

Os corpos de prova de PE, tanto para o PEBD quanto para o PEAD, apresentaram o aumento da resistência mecânica com o aumento da cristalinidade ocasionado pelo aumento da temperatura de resfriamento. Fica evidente que a maior quantidade de ramificações, como no PEBD, influi negativamente nas propriedades mecânicas estudadas visto que o PEAD apresenta valores superiores nos quesitos observados.

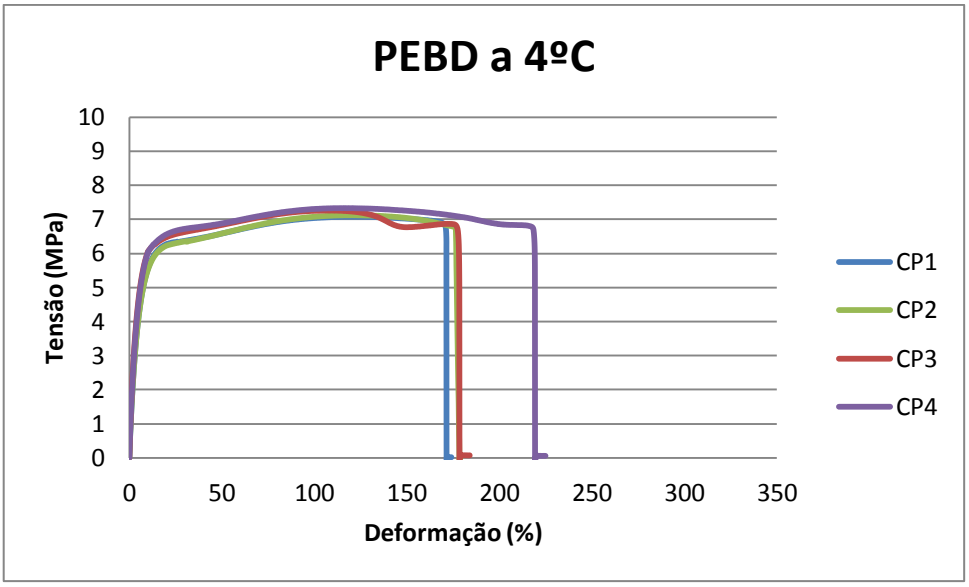

Figura 37 - Curva Tensão x Deformação para o PEBD resfriado à 4°C.

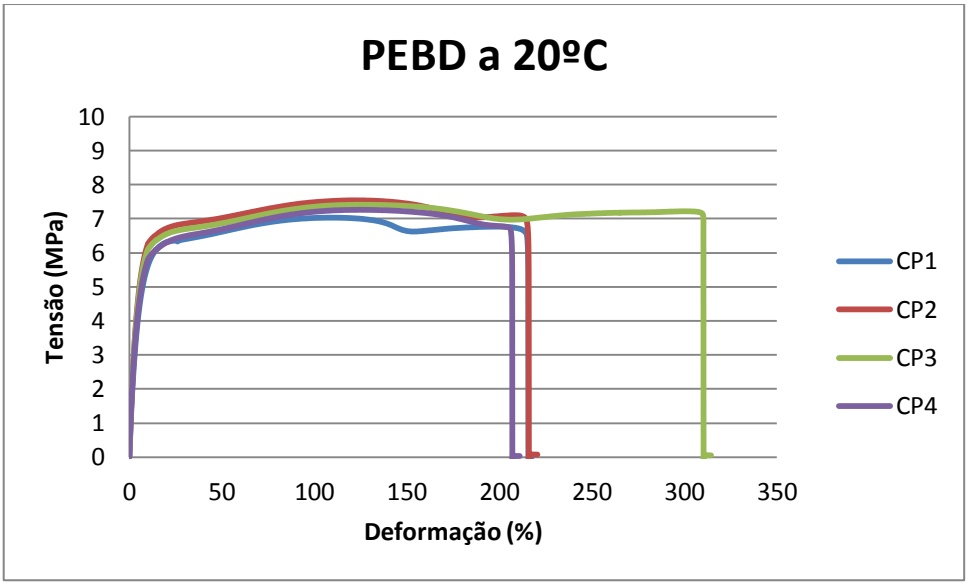

Figura 38 - Curva Tensão x Deformação para o PEBD resfriado à 20°C.

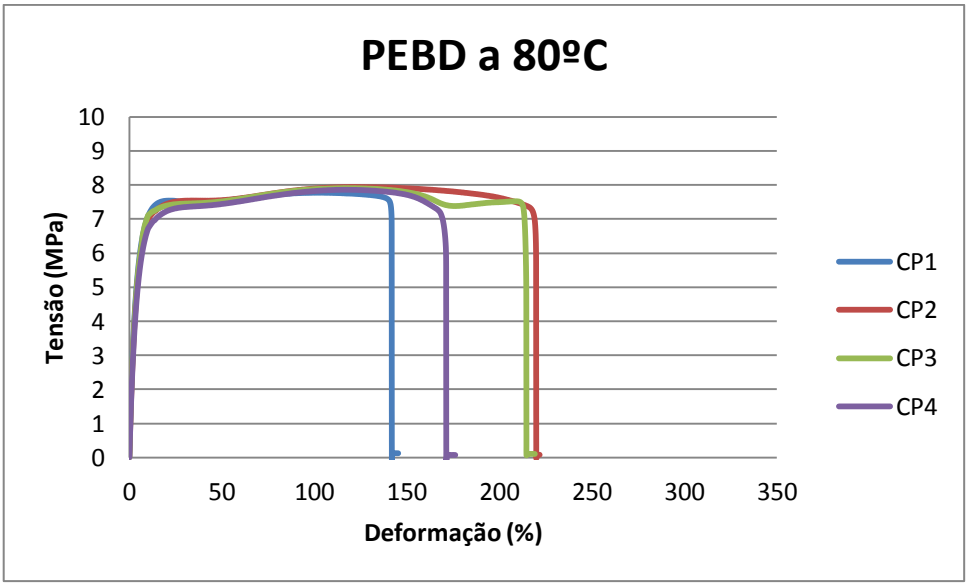

Figura 39 - Curva Tensão x Deformação para o PEBD resfriado à 80°C.

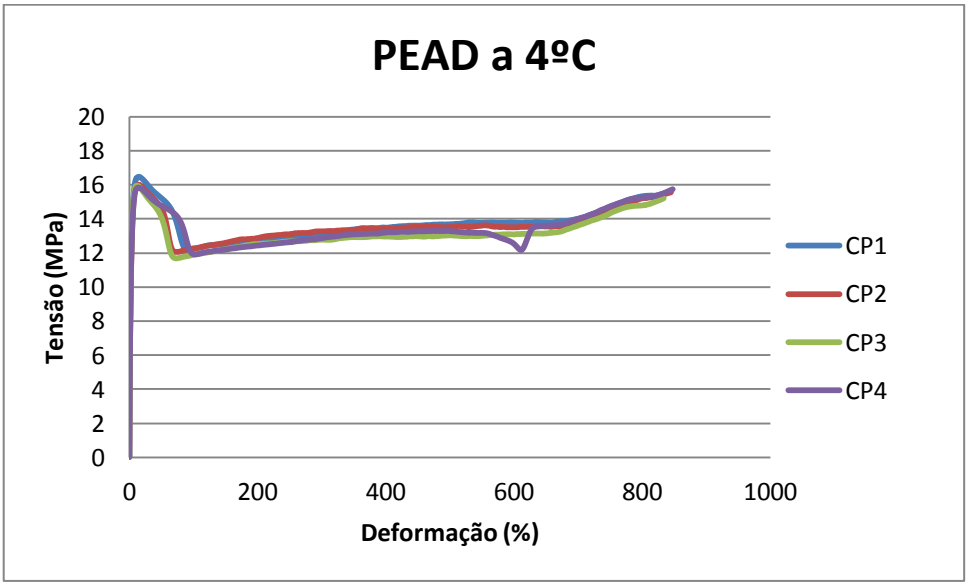

Figura 40 - Curva Tensão x Deformação para o PEAD resfriado à 4°C.

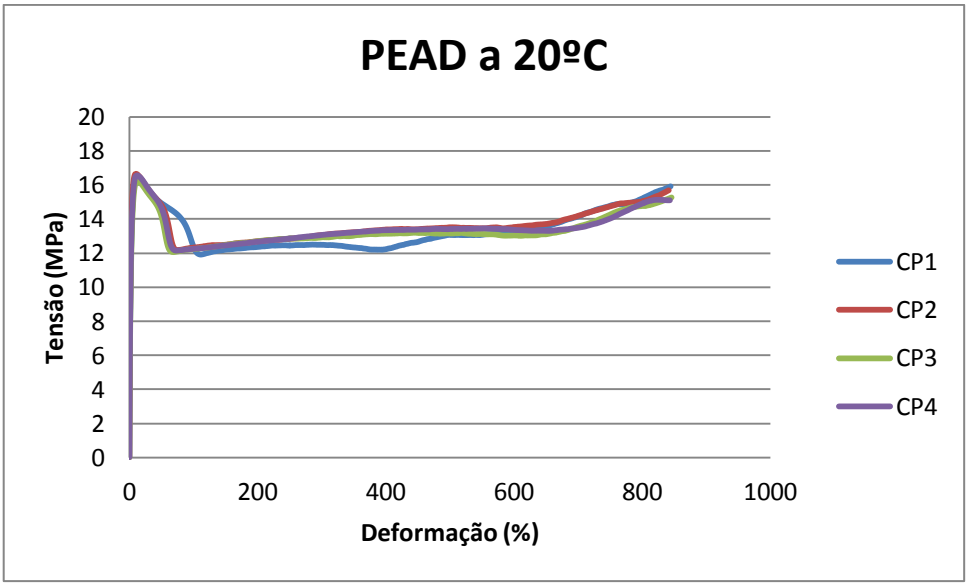

Figura 41 - Curva Tensão x Deformação para o PEAD resfriado à 20°C.

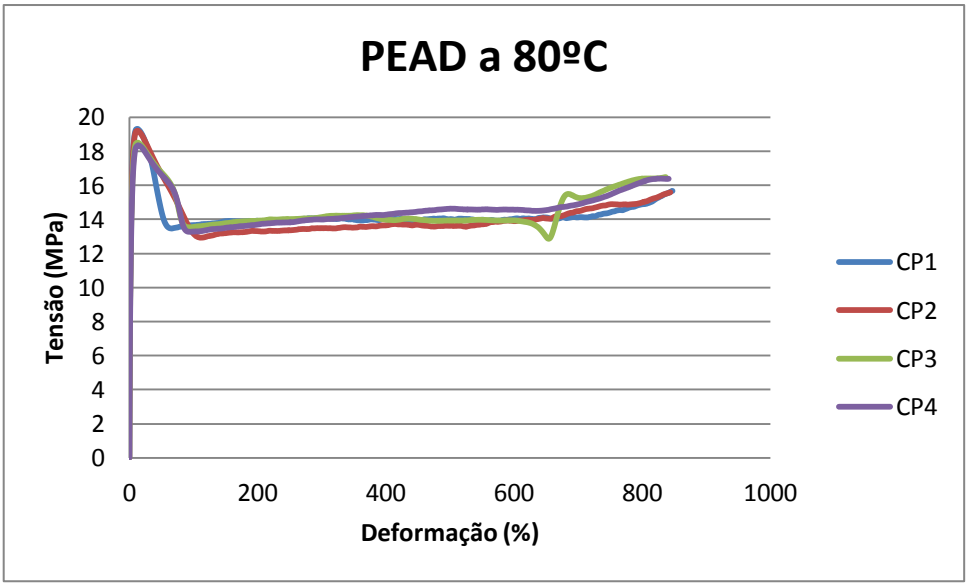

Figura 42 - Curva Tensão x Deformação para o PEAD resfriado à 80°C.

As Figuras 43, 44 e 45 apresentam as curvas tensão *versus* deformação das amostras de PMMA. Nota-se uma queda na inclinação da curva em torno de 1,5% de deformação, o que pode ser confundida com o limite de escoamento do material. Tal fato está associado à retirada antecipada do extensômetro. Verifica-se que independente da temperatura de resfriamento não houve mudanças significativas no comportamento mecânico do material.

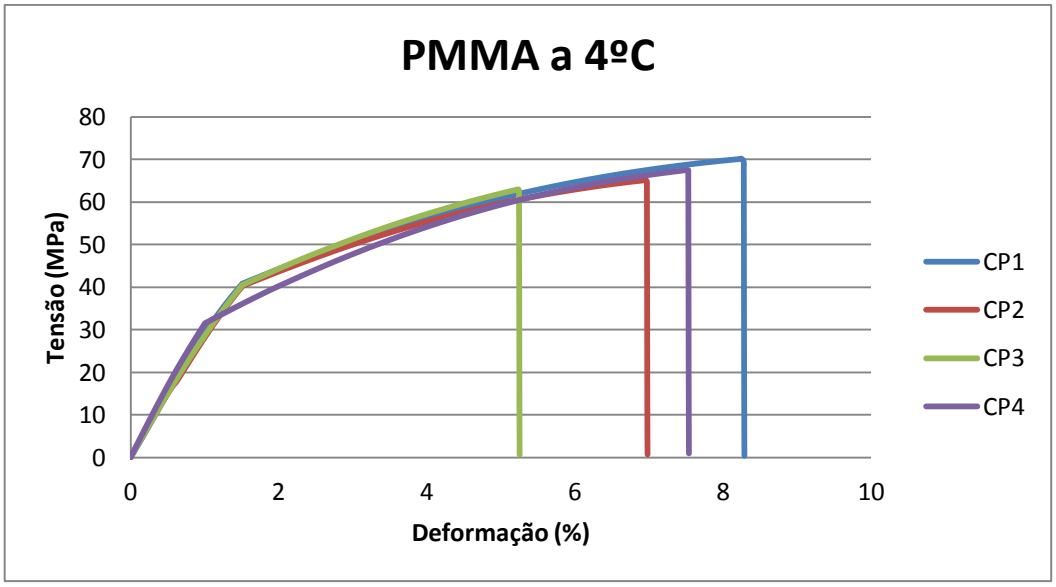

Figura 43 - Curva Tensão x Deformação para o PMMA resfriado à 4°C.

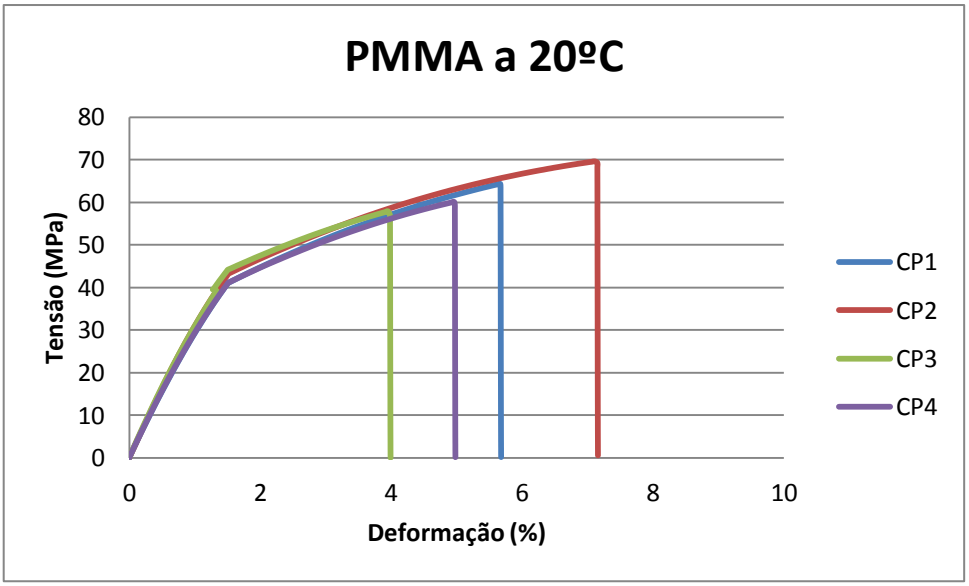

Figura 44 - Curva Tensão x Deformação para o PMMA resfriado à 20°C.

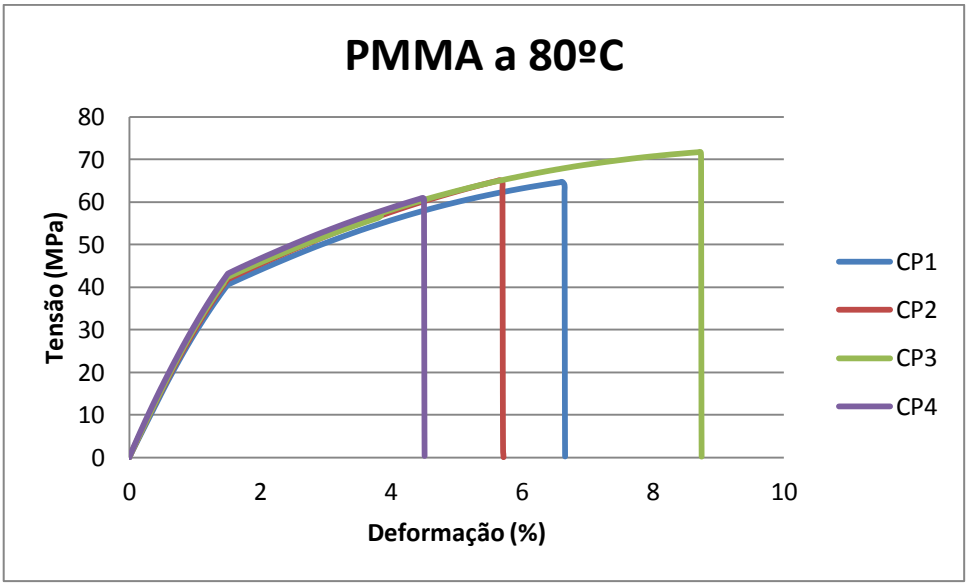

Figura 45 - Curva Tensão x Deformação para o PMMA resfriado à 80°C.

4.6.2 Módulo Elástico

Os valores do módulo elástico obtidos para as amostras de PE evidenciam o aumento desta propriedade com o aumento da cristalinidade. Enquanto para as amostras de PMMA não houve variações significativas, para as amostras de PE, os valores obtidos estão consistentes com PEACOCK (2000), MatWeb (2014), MatBase (2014), STRAPASSON (2005) para o PEBD. Particularmente, para o PEAD, ainda que o fabricante não tenha fornecido os parâmetros dos testes, tais como velocidade do travessão e temperatura, os valores do módulo estão na mesma ordem de grandeza. Os valores do módulo elástico das amostras de PMMA estão em concordância com o valor obtido por ZHI *et. al* (2008), MatBase (2014) e MatWeb (2014). Pelo fato do PMMA ter sido ensaiado abaixo da T_g, seu módulo elástico é muito superior ao módulo dos PE que foram ensaiados acima da T_g.

Tabela 10 - Valores Medidos de Módulo Elástico para o PEBD.

Polietileno de Baixa Densidade						
Módulo Elástico (MPa)						
Temperatura de Resfriamento (ºC)	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4	120,00	143,00	120,00	134,00	**129,25**	11,30
20	122,00	135,00	143,00	133,00	**133,25**	8,66
80	180,00	165,00	175,00	156,00	**169,00**	10,68

Tabela 11 - Valores Medidos de Módulo Elástico para o PEAD.

Polietileno de Alta Densidade						
Módulo Elástico (MPa)						
Temperatura de Resfriamento (ºC)	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4	560,00	546,00	584,00	556,00	**561,50**	16,11
20	609,00	664,00	559,00	616,00	**612,00**	42,97
80	721,00	730,00	687,00	636,00	**693,50**	42,57

Tabela 12 – Valores Medidos de Módulo Elástico para o PMMA.

Poli(Metacrilato de Metila)						
Módulo Elástico (MPa)						
Temperatura de Resfriamento (ºC)	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4	2874,00	2792,00	2824,00	3004,00	**2873,50**	93,31
20	2886,00	3046,00	3076,00	2896,00	**2976,00**	98,99
80	2865,00	2953,00	2998,00	3067,00	**2970,75**	84,67

4.6.3 Tensão Limite de Escoamento

Devido à sua baixa cristalinidade, as amostras de PEBD sofrem um fenômeno chamado de estiramento a frio. Esse fenômeno é caracterizado por não apresentar um ponto de escoamento. O primeiro ponto onde a derivada apresentou o valor mais próximo de zero foi determinado como ponto de escoamento. Nas amostras de PE, o efeito da temperatura de resfriamento da tensão no limite de escoamento comporta-se como esperado. As amostras com temperatura de resfriamento inferior apresentaram menores valores. Isso indica que o grau de cristalinidade influencia na tensão de escoamento. Os valores determinados para o PEAD estão de acordo com os valores encontrados na literatura (ASTM D638 (2008), MatWeb (2014), MatBase (2014)). O PEBD apresentou valores um pouco inferiores, na faixa de 30%, que o fornecido pelo fabricante, porém próximos ao encontrados por STRAPASSON *et. al* (2008).

Os resultados obtidos dos ensaios de tração para as amostras de PMMA foram expressos em valores de tensão na ruptura devido ao material estudado não apresentar limite de escoamento. Ainda que os valores obtidos apresentem variações significativas, desvio padrão com aproximadamente 6%, os valores estão consistentes com a literatura (ZHI *et. al* (2008), DOSTAL (1988), MARK *et. al* (1985), ASTM D638

(2008), MatWeb (2014), MatBase (2014), MIT (2014)). Essa variação é devida ao fato do PMMA ser muito sensível às pequenas imperfeições no material como, por exemplo, bolhas, impurezas, microtrincas criadas durante o rápido resfriamento que atuam como concentradores de tensão ocasionando a ruptura prematura do material.

Tabela 13 - Valores Medidos de Tensão Limite de Escoamento do PEBD.

Polietileno de Baixa Densidade						
Tensão Limite de Escoamento (MPa)						
Temperatura de Resfriamento (ºC)	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4	5,80	5,69	6,06	6,05	**5,90**	0,18
20	6,02	6,50	6,39	6,10	**6,25**	0,23
80	7,42	7,24	7,24	6,96	**7,21**	0,19

Tabela 14 - Valores Medidos de Tensão Limite de Escoamento do PEAD.

Polietileno de Alta Densidade						
Tensão Limite de Escoamento (MPa)						
Temperatura de Resfriamento (ºC)	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4	16,48	16,02	15,96	15,84	**16,07**	0,28
20	16,41	16,66	16,22	16,56	**16,46**	0,19
80	19,32	19,21	18,51	18,35	**18,85**	0,49

Tabela 15 - Valores Medidos de Tensão Limite de Escoamento do PMMA.

Poli(Metacrilato de Metila)						
Tensão de Ruptura (MPa)						
Temperatura de Resfriamento (ºC)	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4	70,15	65,14	62,98	67,54	**66,45**	3,09
20	64,38	69,63	57,90	60,13	**63,01**	5,17
80	64,72	65,14	71,75	60,98	**65,65**	4,48

4.6.4 Deformação no Escoamento

As amostras de PEAD apresentaram valores de deformação no escoamento similares ao valor obtido pelo fabricante, e também consistentes com a literatura (ASTM D638 (2008), MatWeb (2014), MatBase (2014)). Os valores encontrados PMMA concordam com os valores obtidos por ZHI *et. al* (2008), MatWeb (2014) e MatBase (2014).

Tabela 16 - Valores Medidos de Deformação no Escoamento do PEBD.

Polietileno de Baixa Densidade						
Deformação no Escoamento (%)						
Temperatura	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4ºC	11,84	11,27	10,10	10,13	**10,84**	0,86
20ºC	13,56	14,02	15,29	14,71	**14,39**	0,76
80ºC	14,10	14,20	13,48	13,47	**13,81**	0,40

Tabela 17 - Valores Medidos de Deformação no Escoamento do PEAD.

Polietileno de Alta Densidade						
Deformação no Escoamento (%)						
Temperatura	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4ºC	15,69	14,16	11,84	13,10	**13,70**	1,63
20ºC	12,63	10,99	12,89	12,31	**12,20**	0,84
80ºC	12,15	12,65	13,12	14,15	**13,02**	0,85

Tabela 18 - Valores Medidos de Deformação na Ruptura do PMMA.

Polimetil Metacrilato						
Deformação na Ruptura (%)						
Temperatura	**CP1**	**CP2**	**CP3**	**CP4**	**Média**	**Desvio Padrão**
4ºC	8,25	6,96	5,23	7,53	**6,99**	1,29
20ºC	5,67	7,11	3,95	4,96	**5,42**	1,33
80ºC	6,62	5,67	8,73	4,49	**6,38**	1,80

5. Conclusões

Quanto aos valores obtidos e calculados estão de acordo com a literatura indicando que os experimentos realizados foram bem sucedidos.

Quanto à temperatura de fusão, os resultados indicam que os polímeros mais cristalinos e menos ramificados apresentam maiores temperaturas de fusão. Quanto ao número de ramificações para o PE, fica evidente que quanto menos ramificado (PEAD) maior suas propriedades mecânicas e densidade. O PEAD apresenta todas as propriedades mecânicas estudadas neste trabalho superiores ao PEBD.

Quanto ao grau de cristalinidade, para o PEAD e PEBD, quanto maior a temperatura de resfriamento maior é a cristalinidade. E quanto maior a cristalinidade maior é suas propriedades mecânicas (módulo elástico, tensão no escoamento, deformação no escoamento) e sua densidade. Observa-se também que as propriedades do PEAD são mais sensíveis ao grau de cristalinidade do que o PEBD.

Para o PMMA, a mudança na temperatura de resfriamento não demonstrou mudanças significativas nas propriedades mecânicas, densidade e transparência. Sendo um indicativo de que não há quantidade significativa de cristais formados, sendo assim um polímero majoritariamente amorfo. Adicionalmente, os difratogramas, com ausências de picos estreitos, evidenciam sua característica amorfa.

BIBLIOGRAFIA

ACRÍLICO (PLÁSTICO). In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2014. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Acr%C3%ADlico_(pl%C3%A1stico)&oldid=39196708>. Acesso em: 15 ago. 2014.

AKCELRUD, L., 2007– ***Fundamentos da ciência dos polímeros*** - 1° edição. Manole, Barueri - São Paulo

American Society for Testing Materials, 2008, ***Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement.*** D792 – 08, Pensilvânia

American Society for Testing Materials, 2008. ***Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and***

***Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*.** D3418 – 08, Pensilvânia.

American Society for Testing Materials, 2010. ***Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.*** D638 – 10, Pensilvânia

American Society for Testing Materials, 2010. ***Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus.*** E111 – 04. Pensilvânia

BILLMEYER, F. W. J., 1984 – ***Textbook of Polymer Science***. Wiley-Interscience, New York

BORRELY, J.H., 2002 – *Estudo comparativo da degradação do poliestireno e poliestileno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial*. Dissertação M.Sc. – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BRISTON, J.H.; MILES, D.C., 1975 – ***Tecnologia dos Polímeros***. Polígono, São Paulo.

CALLISTER, W.D., 2007 - ***Materials Science and engineering an introduction***. 7° edição. New York. John Wiley & Sons

CANEVAROLO JR, S. V., 2002 – ***Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros***. 2ª edição. Artliber, São Paulo

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. de., 2003, **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. São Carlos , v. 13.

DEVIKALA, S., KAMARAJ, P., ARTHANAREESWARI, M., 2013, *Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites*, Tamilnadu - India

DOAK, K. W.,1996 – ***Ethylene Polymers - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.*** John-Wiley & Sons, New York v.6.

DOSTAL, C., 1988, ***Engineered Materials Handbook: Engineering Plastics***, Vol. 2, ASM International.

EVANS, K.E.; ALDERSON, K.L., "The static and dynamic moduli of auxetic microporous polyethylene" - **Journal of Materials Science Letters**, Volume 11, pp 1721-1724 (1992)

FURUKAWA, T.; SATO, H.; KITA, Y. MATSUKAWA, K.; YAMAGUCHI, H.; OCHIAI, S.; SIESLER, H.W.; OZAKI, Y.; - "Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of

Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry" - **Polymer Journal**, Vol. 38, N°. 11, pp. 1127–1136 (2006)

GUITIÁN, R., "Os polietilenos". **Plástico Moderno**, São Paulo, nº 257, , p. 45-48. São Paulo. (Agosto 1995)

HATO, M.J.; LUYT, A. S.; 2006, "*Thermal Fractionation and Properties of Different Polyethylene/Wax Blends*". Phuthaditjhaba, South Africa

HUSSAIN, R.; MOHAMMAD, D., 1998, *X-ray Diraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Methacryloyl Chloride)* – Islamabad, Pakistan

KHAN, M.S., KHALIL, U., NASAR, G., 2009, *Xrd study of binary polymer blend of pmma/pvac***.** Peshawar - Pakistan

LAGARÓN, J.M.; LÓPEZ-QUINTANA, S.; RODRIGUEZ-CABELLO, J.C.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. – "Comparative study of the crystalline morphology present in isotropic and uniaxially stretched "conventional" and metallocene polyethylenes" - **Polymer 41** (2000) ,pp. 2999-3010

MANO, E.B., 1991 – ***Polímeros como materiais de engenharia***. 1ª edição, Edgard Blücher, São Paulo.

MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G., 1985, ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***. Vol. 1, John Wiley & Sons, New York.

MARK, J.E., 2007, ***Physical Properties of Polymers Handbook.*** 2ª Edição. Springer, Ohio

MOTAUNG, T.E., LUYT, A.S., SALADINO, M. L., MARTINO, D.C., CAPONETTI, E., 2012, *Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia nanocomposites prepared by melt compounding*. Palermo, Italy

ODIAN, G., 2004, ***Principle of Polymerization***. 4ª Edição. John Wiley & Sons, New York, pp. 25

PEACOCK, A.J., 2000, ***Handbook of Polyethylene, Structures, Properties and Applications***. Marcel Dekker, New York

SAECHTLING, H., KAUFMAN, M., 1983, ***International Plastics Handbook.*** Carl Hanser Gardner, Munchen.

STRAPASSON, R.; AMICO, S.C.; PEREIRA, M.F.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; - "Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends" - **Polymer Testing**, Vol. 24. pp. 468–473 (2005)

TOMAR, A.K.; MAHENDIA, S.; KUMAR, S., 2011, *Structural characterization of PMMA blended with chemically synthesized PAni*. Kurukshetra, India.

VAN KREVELEN, D.W., 1990, ***Properties of polymers***. 3° Edição. Elsevier Science, Amsterdam

ZHI, C.Y., BANDO, Y., WANG, W.L., TANG, C.C., KUWAHARA, H., GOLBERG, D., "Mechanical and Thermal Properties of Polymethyl Methacrylate-BN Nanotube Composites" - **Journal of Nanomaterials**, Vol. 2008, Article ID 642036, pp.5 (2008)

Disponível em: <http://www.matweb.com/> Acesso em: 30 julho de 2014

Disponível em: <http://www.matbase.com/> Acesso em: 30 julho de 2014

Disponível em: <http://www.mit.edu> Acesso em: 30 julho de 2014