

# A EVOLUÇÃO DA FAMÍLIA DOS POLIETILENOS

*Eloísa Garcia*

O polietileno de baixa densidade - PEBD foi o precursor da família de polietilenos, tendo sido obtido acidentalmente durante uma experiência do Dr. A. Michels, da ICI (Imperial Chemical Industrial Ltd.), em 1933, quando pressurizava uma bomba a 3.000atm e ocorreu um vazamento. Tentando retornar à pressão original, ele adicionou mais etileno ao sistema e notou a presença de um pó (polietileno). Foi constatado posteriormente que o oxigênio havia catalisado a reação. A ICI foi a pioneira na produção comercial do PEBD, em 1939, empregando o processo de polimerização na fase gasosa, a altas temperaturas (cerca de 300°C) e pressões muito elevadas.

Em intervalos de aproximadamente 20 anos, foram surgindo inovações na família das poliolefinas. Assim, em 1955 foi produzido pela primeira vez o polietileno de alta densidade - PEAD com os catalisadores organometálicos de Ziegler-Natta, empregando processo de polimerização na fase líquida, a temperaturas mais baixas e pressões próximas à pressão atmosférica. Na década de 70, a Union Carbide introduziu o polietileno linear de baixa densidade - PELBD utilizando tecnologia própria de fase gasosa. Nos anos 90, a Dow lançou os plastômeros poliolefínicos e os polietilenos produzidos pela tecnologia Insite de catálise metalocênica.

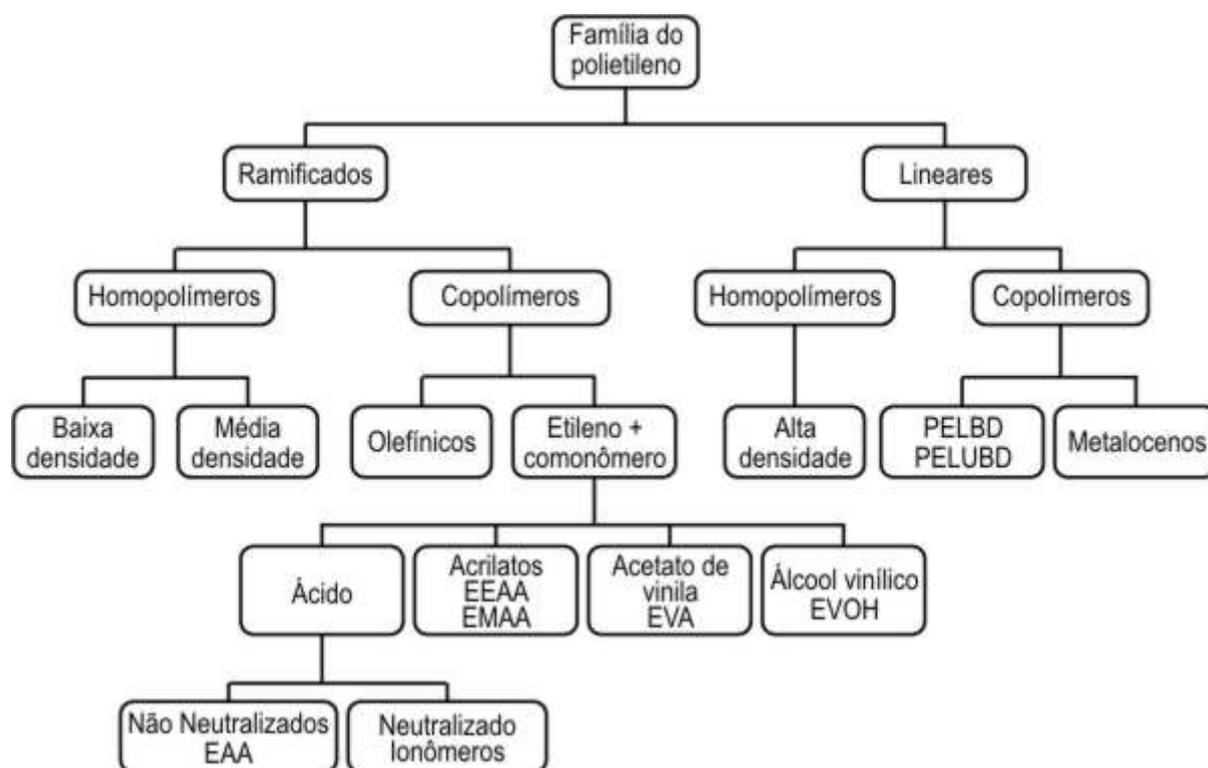
Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. No caso dos copolímeros, o outro comonômero pode ser um alceno como o propeno, buteno, hexeno ou octeno; ou um composto com um grupo funcional polar como o acetato de vinila (formando o EVA), ácido acrílico (formando o EAA), etil acrilato (EEAA) ou metil acrilato (EMAA), etc. A Figura 1 apresenta um diagrama da família dos polímeros baseados no monômero etileno.

A estrutura básica do polietileno é  $(-CH_2-)_n$ , com ramificações, ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e do comonômero utilizado.

Durante o resfriamento do polímero, o polietileno tende a se cristalizar. Entretanto, esta cristalização não é completa, havendo formação de cristais imperfeitos, os cristalitos, rodeados pelo restante do material que se solidificou no estado amorfo. A fração cristalina apresenta maior densidade e é a responsável pela resistência do material. A parte amorfa, por sua vez, contribui para a elasticidade, maciez e flexibilidade do material. As propriedades ideais do grade de polietileno para cada aplicação específica dependem do balanço adequado destas características. Para tanto, é necessário controlar a estrutura

molecular do polietileno, o que passou a ser possível com a evolução do processo de polimerização.

O polietileno de baixa densidade - PEBD é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do etileno nessas condições produz um polímero ramificado que, na realidade, é uma mistura de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60%) e densidade variando de 0,910 a 0,940g/cm<sup>3</sup>. Comonômeros como propileno e hexeno são normalmente usados nas reações para auxiliar o controle do peso molecular. Grande variedade de polietilenos ramificados são disponíveis, com propriedades dependentes das condições de reação e do tipo e quantidade de comonômero.



**FIGURA 1.** Família dos polietilenos.

O polietileno de média densidade - PEAD (0,925 a 0,940g/cm<sup>3</sup>) é muito parecido com o PEBD, sendo um pouco mais resistente, mais rígido e menos permeável que o PEBD.

Os polietilenos lineares são produzidos usando um catalisador estereoespecífico organometálico, conhecido como Ziegler-Natta. Esta polimerização ocorre à temperatura e à pressão relativamente baixas, o que permite maior controle do peso molecular médio e da distribuição de peso molecular do polímero.

Os polietilenos lineares podem ser divididos nos seguintes grupos:

PELUBD - polietileno linear de ultrabaixa densidade (0,89 0,915g/cm<sup>3</sup>);

PELBD - polietileno linear de baixa densidade (0,916 0,940g/cm<sup>3</sup>);

PEAD - polietileno de alta densidade (0,940 0,965g/cm<sup>3</sup>);

PEAD - APM - PEAD de alto peso molecular (0,940 a 0,965g/cm<sup>3</sup>)

O PEAD é o homopolímero com estrutura quase totalmente linear. A regularidade espacial e o pequeno tamanho das ramificações permitem uma maior compactação entre cadeias e, conseqüentemente, maior porcentagem de cristalinidade (70 a 90%) e maior densidade. As resinas de PEAD APM têm maior resistência à tração, sendo usadas para fazer filmes finos para aplicação, por exemplo, em sacolas plásticas de supermercado.

Os PELBDs são copolímeros lineares formados por etileno e uma  $\alpha$ -olefina (1-octeno, 1-hexeno ou 1-buteno). Estes copolímeros têm menor cristalinidade que os homopolímeros de PEAD, melhor resistência ao fissuramento sob tensão (environmental stress crack resistance) e maior resistência ao impacto. O comonômero determina o comprimento da ramificação lateral. Assim, os PELBD de octeno e de hexeno superam o copolímero de buteno em resistência ao rasgamento e à perfuração, pois apresentam ramificações laterais mais longas que permitem um maior entrelaçamento entre as cadeias.

Normalmente, a quantidade de comonômero varia de 1 a 10% na massa molar. Quanto maiores a porcentagem relativa do comonômero e o comprimento da ramificação, menor é a densidade do polietileno linear, podendo-se então obter o PELUBD.

À medida em que se diminui a densidade do copolímero linear obtido pelo sistema catalisador de Ziegler-Natta (aumentando o teor de comonômero), visando à produção de resinas com peso molecular abaixo de 0,91g/cm<sup>3</sup> (PELUBD), observa-se um aumento no nível de extraíveis em hexano, podendo-se verificar valores acima do limite permitido pela Food and Drug Administration - FDA, fato que restringe a aplicação desses polímeros para contato direto com alimentos. Esses extraíveis são compostos de baixo peso molecular que se oxidam com facilidade, conferindo odor estranho ao material, podendo causar alteração de sabor/odor do produto acondicionado.

A pesquisa para explicar a incidência de compostos de baixo peso molecular (alto teor de extraíveis) em PELUBD revelou que o sistema catalisador Ziegler-Natta possui três diferentes sítios ativos:

- um sítio produz compostos com baixo peso molecular e com alta concentração do comonômero, responsáveis pelo alto teor de extraíveis e pelo desenvolvimento de odor estranho;
- um sítio produz compostos de alto peso molecular com baixa concentração do comonômero, responsáveis pela opacidade do material, uma vez que são altamente lineares e com maior tendência à cristalização;
- um sítio produz predominantemente moléculas com peso molecular médio e com concentração média de comonômero, que na realidade é o que se deseja para o polímero.

Os sistemas catalisadores metallocenos surgidos comercialmente nos anos 90, por sua vez, contêm somente um tipo de sítio ativo, sendo conhecidos como catalisadores de sítio único ou de geometria restringida (single site catalysts). Eles produzem apenas o copolímero desejado, incorporando igualmente o comonômero na proporção adicionada no reator, o que traz melhorias significativas ao desempenho da resina. Comparados com o sistema Ziegler-Natta, os catalisadores metallocenos permitem maior uniformidade na incorporação do comonômero ao longo da formação da cadeia e melhor controle da distribuição de peso molecular, uma vez que proporcionam melhor controle na distribuição do comonômero. Como resultado, tem-se maior transparência, menor teor de extraíveis, maior flexibilidade, melhor desempenho na termosselagem, etc., uma vez que permitem o

controle da estrutura molecular e/ou a obtenção de copolímeros com maior concentração do comonômero.

Quanto às características de processamento, os polietilenos produzidos à base de catalisadores metallocenos são similares às do PELBD devido à distribuição de peso molecular - DPM estreita, ou seja, alta viscosidade a altas taxas de cisalhamento, requerendo maior potência da máquina extrusora.

Entretanto, os catalisadores metallocenos também permitem a incorporação de novos comonômeros, que não poderiam ser usados com o sistema Ziegler-Natta. Á-olefinas de cadeias mais longas podem ser incorporadas dando efeito de longas ramificações e oferecendo as vantagens do PEBD como melhores características de selagem e processabilidade e os benefícios do controle do peso molecular médio e distribuição de peso molecular, a exemplo do que se observa com os plastômeros poliolefinicos.

O melhor controle sobre a construção da cadeia do polímero (estrutura molecular) aumenta de maneira significativa a possibilidade de se obter um polímero específico para cada aplicação. As pesquisas com catalisadores metallocenos continuam, podendo-se esperar grande evolução nas famílias de polietilenos, polipropilenos e de outras poliolefinas.

É possível prever as alterações esperadas nas propriedades dos polietilenos em função da alteração do peso molecular médio, distribuição de peso molecular e densidade, com base nas lógicas apresentadas a seguir.

Propriedade	Aumento do PM	Alarga a DPM	Aumenta Densidade
Resistência à tração	aumenta	-----	aumenta
Resistência ao impacto	aumenta	diminui	diminui
Transparência	aumenta	-----	diminui
Alongamento na ruptura	aumenta	diminui	diminui
Resistência do fundido	aumenta	aumenta	-----
Resistência ao <i>stress cracking</i>	aumenta	diminui	diminui
Resistência ao rasgamento	diminui	diminui	diminui
Rigidez	-----	-----	aumenta
Resistência química	-----	-----	aumenta
Barreira ao vapor d'água	-----	diminui	aumenta
Temperatura de fusão	-----	-----	aumenta

*PM: peso molecular médio*

*DPM: distribuição de peso molecular*