INFLÊNCIA DE MONTMORILONITA NA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE PELBD O PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM.

Gustavo Stefanczak Jasluk (BIC/FA), Benjamim de Melo Carvalho (Orientador) e-mail: bmcarval@hotmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Materiais não Metálicos, Polímeros e Aplicações 3.03.05.04-7.

Palavras-chave: Cinética de sinterização, rotomoldagem, PELBD..

Resumo

No presente estudo, a influência da MMT em PELBD foi investigada, com foco principal na cinética de sinterização. Para isso duas composições de 2% e 5% de MMT foram utilizadas e misturadas através do processo de extrusão. Propriedades reológicas, de sinterização e mecânicas foram investigadas. O principal resultado encontrado está na temperatura de início da fusão, a composição com 5% de MMT apresentou uma redução de 17% em relação a temperatura do PELBD puro, contribuindo de forma positiva para a redução do tempo do ciclo de aquecimento. As propriedades mecânicas obtiveram leve queda devido ao não uso de agentes de acoplamento e as propriedades reológicas não variaram de maneira significativa em função das diferentes concentrações de MMT.

Introdução

O processo de rotomoldagem consiste em etapas relativamente simples, onde o polímero granulado é adicionado ao molde oco, sendo rotacionado em dois eixos de rotação em uma velocidade relativamente baixa. O processo todo pode ser dividido em quatro etapas principais: carregamento, aquecimento, resfriamento e desmoldagem. Dentre os principais produtos destacam-se os reservatórios, pequenas embarcações e brinquedos. Entre os materiais empregados destaca-se a família dos polietilenos, correspondendo de 85% a 90% de toda a produção mundial, sendo que o PELBD chega a 61% da produção mundial. A etapa de aquecimento representa a maior parte do processo, representando um gargalo no processo. Diversas tentativas de melhoramento de material e processo estão sendo desenvolvidos, uma corrente de pesquisas consiste em adicionar pequenas quantidades de argilas ao polímero, que podem promover aumento na resistência mecânica e rigidez do PELBD. Assim, o objetivo central do presente estudo foi avaliar o efeito da adição de argila montmorilonita sobre o comportamento térmico, mecânico, reológico e sobre o processo de sinterização do PELBD. (1-4)

Material e Métodos

Materiais - Utilizou-se polietileno linear de baixa densidade (PELBD) RA34U3 da Braskem, micronizado com mesh 35# sem pigmento. Para a carga, utilizou-se a montmorilonita modificada com sal de amônio quaternário, Cloisite 15A.

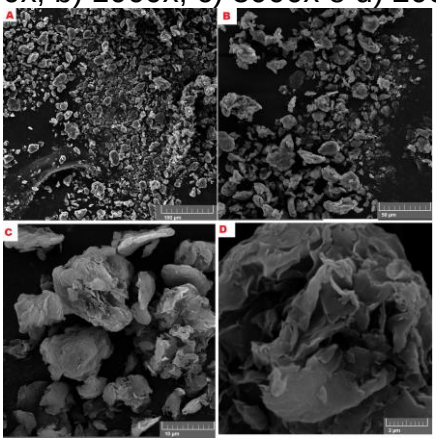
Métodos - A argila montmorilonita foi caracterizada morfologicamente via microscopia eletrônica de varredura. Formulações com 2% e 5% de montmorilonita em massa foram inicialmente preparadas a partir da mistura dos pós via agitação manual. Em seguida, o material foi extrudado em mini extrusora Filmaq 3D a

temperatura de 180°C, com rotação de rosca de 38 rpm e resfriamento do filamento em água. O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638 – 14, onde cinco corpos de prova de cada composição foram ensaiados a uma velocidade de 5 mm/min. Para realização deste ensaio, massas de aproximadamente 5 mg dos filamentos extrudados foram pesadas e seladas em cadinhos de alumínio. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 ml/min em equipamento modelo DSC-60 da marca Shimadzu. Com o intuito de analisar o processo de sinterização das partículas de PELBD para as diferentes composições, foi utilizada uma hotstage DSC 600 da Linkam. Esse processo consiste no aquecimento do material micronizado até a fusão e posterior resfriamento, com a observação em tempo real do material por meio de um microscópio da marca Olympus. Os ensaios reológicos foram realizados em reômetro de placas paralelas DHR -2 da TA Instruments, não sendo utilizada qualquer atmosfera controlada de forma a reproduzir condições reais da rotomoldagem.

Resultados e Discussão

Para a morfologia, a Figura 1 apresenta as micrografias das partículas de MMT.

Figura 1 - Partículas de argila MMT sódica analisada em MEV, com um aumento de a) 500x, b) 1000x, c) 5000x e d) 20000x.



Fonte: O autor

A montmorilonita na sua forma de pó apresenta faixa granulométrica da ordem de microns. As partículas observadas não ultrapassam o tamanho de 35 µm, fato que contribui para que o reforço na matriz polimérica seja mais efetivo, pois quanto maior a área superficial, maior será o contato matriz/carga. Entretanto, o desejável é que durante a extrusão ocorra a esfoliação das lamelas de argila na matriz de PELBD, formando de fato um nanocompósito. (3, 4) Em relação ao ensaio de tração, observa-se que a incorporação da argila não promoveu aumento no limite de resistência à tração do PELBD. Provavelmente tal comportamento se deve ao fato da mistura ter sido realizada em mini extrusora de rosca simples, que não é muito eficaz no processo de esfoliação da MMT. O Resultado pode ser visto na Tabela 1 abaixo. (3 - 5)

Tabela 1 – Resultado para ensaio de tração.

Composição	Módulo elástico (MPa)	Deformação (%)	Limite de resistência a tração (MPa)
PELBD	518 ± 77	6,6 ± 0,6	16,4 ± 0,5
PELBD 2% MMT	507 ± 37	7,3 ± 0,9	15,7 ± 0,8
PELBD 5% MMT	556 ± 41	7,2 ± 0,7	15,4 ± 0,5

Fonte: O autor.

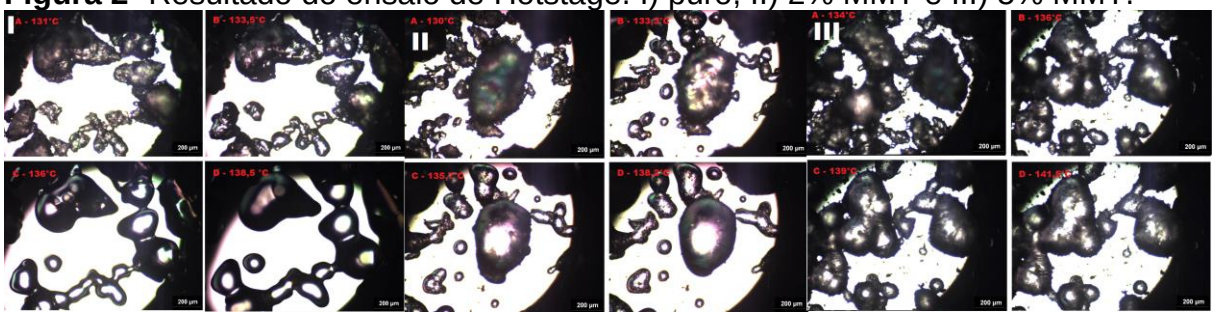
ISSN 1676-0093

Segundo a literatura, a adição de cargas deveria elevar o módulo elástico, mas esse comportamento também pode ser explicado pela limitação da mini extrusora na esfoliação da argila.

Ensaio de DSC - O PELBD puro apresentou uma Ti média de 90,6°C. O comportamento deste parâmetro não segue uma tendência com o aumento de concentração de MMT, visto que a composição contendo 2% de MMT teve um aumento de Ti em cerca de 6%, porem houve uma redução em cerca de 17% para a formulação com 5% de MMT. O comportamento da temperatura de início de fusão é particularmente interessante para o processo de rotomoldagem, pois sugere que o polímero começa a fundir-se mais cedo, contribuindo, em princípio, para uma sinterização mais rápida das partículas. Na cristalização, os valores de temperatura de pico, de início e término da ristalização para diferentes taxas de resfriamento seguiram uma tendência: quanto menor a taxa de resfriamento maior será a temperatura, independente de qual temperatura esteja sendo analisada. Com relação à influência da MMT, não foi observado efeito nucleante sobre o PELBD. Com relação ao calor de cristalização, observa-se que a composição de 2% apresentou uma queda no calor necessário para cristalizar-se, significando uma menor energia para que o polímero passe do estado fundido para formar os cristais, consequentemente este processo ocorre em um menor tempo. (5)

Hotstage – As imagens obtidas para as três composições estão representadas na Figura 2.

Figura 2- Resultado do ensaio de Hotstage. I) puro, II) 2% MMT e III) 5% MMT.

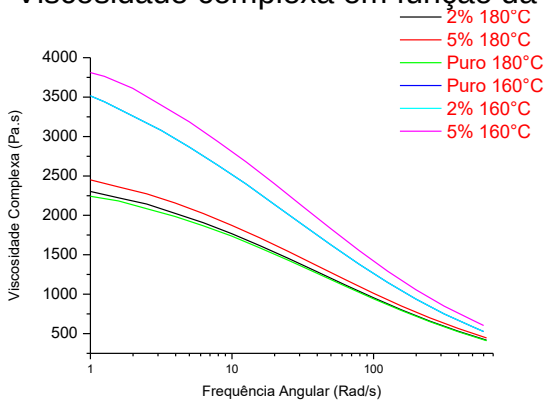


Fonte: O autor

As imagens revelam que o processo de fusão começa a ser observado de forma nítida à temperatura de 131°C, onde as partículas tendem a diminuir sua área superficial e tornam-se mais arredondadas. O processo continua e o efeito torna-se mais visível a 136°C, onde as partículas tendem a unir-se a fim de proporcionar uma redução na área superficial. A 138,5°C o material espalha-se devido a diminuição de viscosidade, ocorrendo o contato de partículas e consequente formação de pescoço devido ao processo de sinterização. Para 2% observa-se o mesmo comportamento já visto para o PELBD puro. Ocorre a redução da área superficial para minimizar a energia, onde após a fusão o contato entre partículas leva à formação de pescoço, cujo crescimento leva a uma única partícula. Para a amostra com 5% de MMT houve um leve aumento na faixa de temperatura de sinterização, porém com o mesmo comportamento de coalescência de partículas. Contudo, tais partículas não possuem o arredondamento uniforme apresentado no PELBD puro, comportamento provavelmente relacionado à presença da MMT na superfície do pó micronizado, dificultando de certa forma o coalescimento das partículas. Nesta amostra com 5% de MMT existem pequenas porções de argila que não estão em contato com o PE e podem ser facilmente distinguidas, pois estas não sofrem nenhuma movimentação ou qualquer tipo de alteração durante o processo de aquecimento.

Reometro

Figura 3 – Viscosidade complexa em função da frequência.



A principal característica observada está no fato da temperatura em 160°C possuir muita influência em relação as composições de 2% e 5% de MMT, aumentando assim sua viscosidade complexa em relação as outras condições. A maior variação ocorre em menores frequências seguindo a tendência de aproximar-se com seu aumento. A temperatura de 180°C, há uma pequena variação na composição de 5% de MMT em relação as demais. Pode-se afirmar então que a temperatura é a principal variável na influência da viscosidade, o teor de MMT por sua vez possui menor influência nesse aumento, fato positivo em relação ao uso da MMT em compósitos para rotomoldagem.

Conclusões

Com os resultados obtidos pode-se afirmar que a principal influência da MMT no PELBD está na temperatura de início de fusão para a composição de 5%, reduzindo em cerca de 17% a temperatura em relação ao PELBD puro. Fato benéfico ao processo de rotomoldagem, pois gera o início da sinterização em um menor tempo, podendo melhorar a conformação ao molde e/ou diminuindo o tempo de ciclo de aquecimento. A resistência mecânica não sofreu acréscimo devido ao não uso de agentes de acoplamento.

Agradecimentos

Agradecimento a UEPG, Fundação Araucária e ao DEMA.

Referências

1- CRAWFORD, Roy J.; THRONE, James L. **Rotational Molding Technology.** Norwich: Plastic Desing Library, 2002. 420 p.

2- COMISSO, T. B.; LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M**. Estudo Experimental do Processo de Rotomoldagem de PELBD: Efeitos sobre a Morfologia e Estabilidade Dimensional**. 2012, 11f. Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2012.

3- TOMASI, L. C. **Correlação Entre Estrutura e Propriedades do Polietileno com a Sinterização no Processo de Rotomoldagem**. 2013, 98f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

4- PARK, Chul; LEFAS, John; LIU, Guobin. Production of Low-Density LLDPE Foams in Rotational Molding. **Polymer Engineering And Science**, New York, v. 38, n. 12, p.1997-2008, dez. 1998.

5- SILVA, Rodrigo; OLIVEIRA, Raquel; SALLES, Cleia. Avaliação da Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas em Nanocompósitos de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Bento Gonçalves, v. 3, n. 12, p.123-128, fev. 2009.