PROCESSAMENTO DO PEUAMM ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA CRIOGÊNICA

Leticia Waleska Oliveira (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Adriane Bassani Sowek (Orientadora), e-mail: absowek@uepg.br.

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

Área: 3.03.00.00–2 (Engenharia de Materiais e Metalurgia) Sub-área: 3.03.05.04-7 (Polímeros, aplicações).

Palavras-chave: Polietileno, moagem de alta energia, processamento.

Resumo

O polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM), devido sua alta massa molar que proporciona a ele uma alta viscosidade no estado fundido, não pode ser processado através de métodos convencionais como injeção, sopro ou extrusão. Por este motivo, o presente trabalho visa contribuir para o estudo de uma forma alternativa de processamento do PEUAMM: a moagem de alta energia. Analisando o comportamento do PEUAMM depois de processado em temperatura criogênica e à temperatura ambiente, além de aplicar a moagem de alta energia também para o polietileno de alta densidade (PEAD) com intuito de comparar o comportamento de ambos os polietilenos. O moinho utilizado foi o Attritor e o que se pode observar é que a moagem de alta energia mesmo em diferentes condições não altera a temperatura de fusão e de cristalização dos polietilenos, havendo certa alteração na porcentagem de cristalinidade, o que pode estar relacionado à mudança no formato das partículas.

Introdução

O PEUAMM (polietileno de ultra-alta massa molar) é um polímero de cadeia linear e massa molar de aproximadamente $8x10^6$ g/mol [1]. Além disso, possui cristalinidade em torno de 45%, alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), temperatura de transição vítrea (Tg) que varia entre -100 °C e -125 °C e uma temperatura de fusão (Tm) de 135 °C [2]. O processamento do PEUAMM não pode ser feito através dos métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. Isso é explicado devido a sua alta massa molar, que proporciona a ele uma viscosidade no estado fundido tão alta que seu índice de fluidez medido a 190 °C com uma carga de 21,6 kg aproxima-se de zero [2]. Por este motivo, outros métodos estão sendo estudados como uma forma alternativa de processar o PEUAMM, como a moagem de alta energia.

O presente trabalho visa analisar o comportamento do PEUAMM após a moagem de alta energia em diferentes condições de moagem e compará-lo ao comportamento do polietileno de alta densidade (PEAD).

Materiais e Métodos

Utilizou-se o polietileno de ultra-alta massa molar (UTEC® 6541) e o polietileno de alta densidade em pó, ambos fornecidos pela Brasken.

Moagem de alta energia

O moinho utilizado foi o Attritor (01HD, Union Process). As moagens foram realizadas utilizando uma razão de 50:1 e uma rotação de 600 rpm.

A moagem do PEUAMM foi feita em temperatura ambiente pelo período de 1 e 2 horas, com o resfriamento feito através da água, o mesmo procedimento foi feito para o PEAD. O PEUAMM foi moído também em temperatura criogênica pelo período de 1 hora, utilizando-se nitrogênio líquido para o resfriamento.

Preparação de filmes poliméricos

Utilizou-se uma prensa hidráulica previamente aquecida a uma temperatura de 220ºC, aplicando-se uma pressão de 3 toneladas por cerca de 2 minutos.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise calorimétrica (DSC) foi realizada a partir da utilização do calorímetro Shimadzu DSC-60. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10°C/min partindo de 30°C até 250°C, com fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min em duplicatas.

Porcentagem de cristalinidade

Calculou-se a porcentagem de cristalinidade através da Eq. 1, onde $\Delta H_{fusão}$ é a entalpia de fusão da amostra e $\Delta H^{\circ}_{fusão}$ é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. Considerou-se para os dois polietilenos o valor de 293 J/g.

$$\%C = \frac{\Delta H_{fusão}}{\Delta H^{\circ}_{fusão}} \cdot 100 \qquad (1)$$

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu®, modelo SSX 550.

Resultados e Discussão

Os dados obtidos através da análise térmica estão apresentados na tabela 1, mostrada a seguir.

Tabela 1- Temperaturas de fusão (Tm), temperaturas de cristalização (Tc), calor de fusão e porcentagem de cristalinidade (%) do PEUAMM e PEAD para diferentes condições de moagem.

Amostra	Tm (°C)	Tc (°C)	Calor Fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
PEUAMM sem moagem	133,16 ± 0,49	112,15 ± 0,30	135,29 ± 12,3	46,17 ± 4,19
PEUAMM moído criogenicamente	132,78 ± 0,69	113,91 ± 1,15	107,56 ± 4,14	36,71 ± 1,41
PEUAMM moagem normal (1h)	132,63 ± 0,67	113,49 ± 0,69	130,22 ± 23,91	44,45 ± 8,16
PEUAMM moagem normal (2h)	133,42 ± 1,24	116,44 ± 2,84	130,74 ± 13,76	44,62 ± 4,70
PEAD sem moagem	133,22 ± 0,09	111,28 ± 0,09	145,54 ± 4,59	49,67 ± 1,57
PEAD moagem normal (1h)	133,78 ± 0,64	113,37 ± 0,01	132,00 ± 16,05	45,05 ± 5,48
PEAD moagem normal (2h)	133,20 ± 0,06	113,61 ± 0,71	138,13 ± 6,89	47,15 ± 2,35

Pode-se observar que a temperatura de fusão de ambos os polietilenos não sofreu alterações significativas. A temperatura de cristalização apresentou uma pequena tendência de aumentar com o tempo de moagem, isso pode ser observado através das figuras 1, 2 e 3 mostradas a seguir. Além disso, podemos observar que houve uma significativa alteração da porcentagem de cristalinidade dos polímeros sob as diferentes condições de moagem. O PEUAMM moído criogenicamente apresentou a mais acentuada diminuição na porcentagem de cristalinidade. Por outro lado, os tempos de moagem estudados não mostraram grandes influências.

A partir da análise morfológica dos polímeros antes das moagens, observou-se que ambos os mesmos apresentam característica porosa, as partículas têm formato arredondado e são conectadas por estruturas fibrilares como se fossem poros.

Pode-se observar também, na Figura 4, que o tempo de moagem alterou significativamente a morfologia, um maior tempo de moagem proporcionou a formação de flakes cada vez mais achatados.

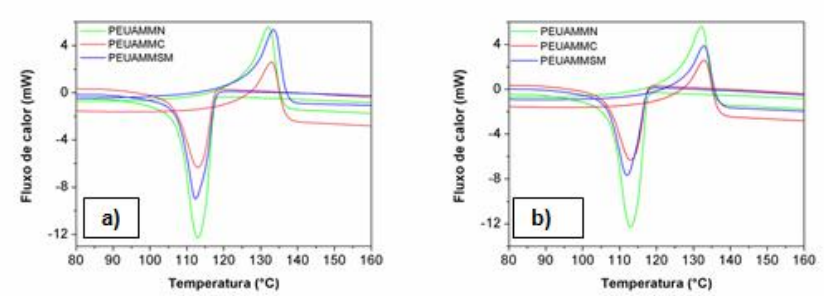


Figura 1- Comparação feita através de duas análises (a e b), entre os picos de fusão e cristalização do PEUAMM moído criogenicamente e a temperatura ambiente, com o PEUAMM sem moagem.

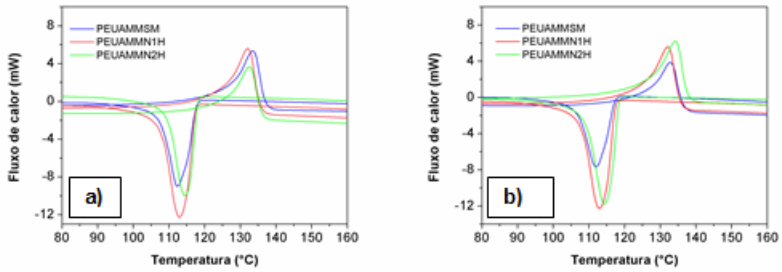


Figura 2- Comparação feita através de duas análises (a e b), entre os picos de fusão e cristalização do PEUAMM moído por 1 e 2 horas à temperatura ambiente.

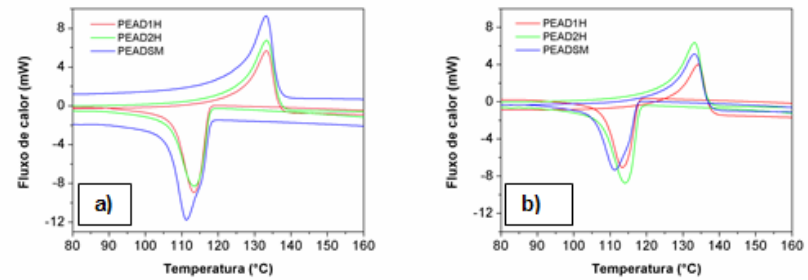


Figura 3- Comparação feita através de duas análises (a e b), entre os picos de fusão e cristalização do PEAD moído por 1 e 2 horas à temperatura ambiente.

O PEUAMM moído criogenicamente também apresentou após a moagem a formação de “flakes”, porém em tamanhos menores, conforme mostra a Figura 5.

Através da comparação da densidade aparente do polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) sem moagem (0,51 g/cm³) com o moído criogenicamente

(0,34 g/cm³) e moído a temperatura ambiente por 1 hora (0,25 g/cm³) e 2 horas (0,16 g/cm³), o que se pode observar foi que o material tem sua densidade aparente diminuída nas duas condições. Observou-se também que o tempo de moagem tem uma influência significativa em relação à densidade aparente do material, sendo esta menor quanto maior for este tempo, o que já era esperado a partir da análise morfológica.

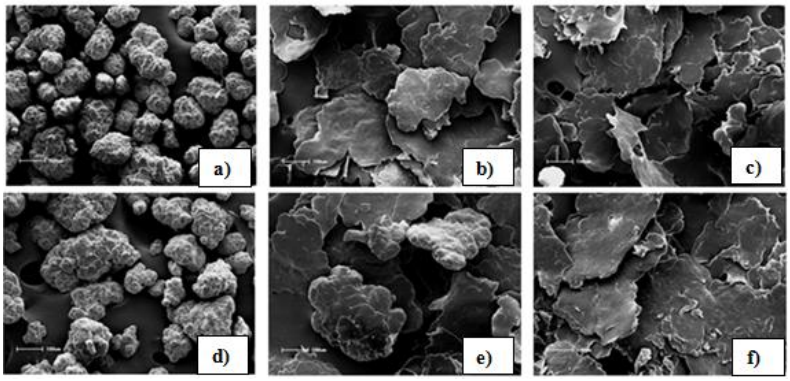


Figura 4- Microscopias obtidas a partir do MEV referentes ao PEUAMM sem moagem (a), moído por 1h (b) e moído por 2h (c) e ao PEAD sem moagem (d), moído por 1h (e) e moído por 2h (f).

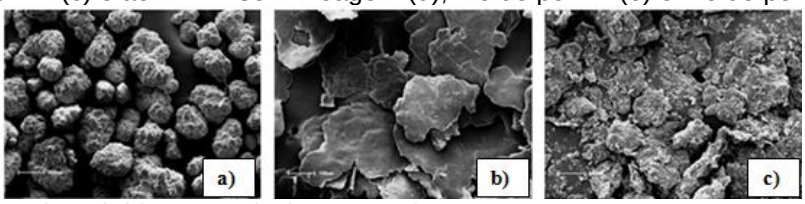


Figura 5- Microscopias obtidas a partir do MEV referentes ao PEUAMM sem moagem (a), moído a temperatura ambiente (b) e moído criogenicamente (c).

Conclusões

A moagem de alta energia à temperatura ambiente proporcionou PEUAMM e ao PEAD uma diminuição de sua densidade aparente, o que também ocorreu para o PEUAMM processado através da moagem de alta energia à temperatura criogênica, porém esta diminuição foi menos acentuada. Isso é consequência da formação de partículas mais achatadas, os chamados “flakes”, que ocupam um maior volume para uma mesma massa de material e que provavelmente provoca a quebra ou modificação dos cristais refletindo na diminuição da porcentagem de cristalinidade observada.

Agradecimentos

A Brasken pelo fornecimento dos materiais; ao PIBIC-UEPG e a Fundação Araucária pelo fornecimento da bolsa para a realização deste trabalho.

Referências

1. Lima C. A. S.; Ditzel F. L.; Gabriel M. C.; Pinheiro L. A; Carvalho B. M.; Cintho O. M**. Caracterização do PEUAMM e blendas de PEAD e PEUAMM processado via moagem de alta energia.** In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10, 2009, Foz do Iguaçu. Anais...Foz do Iguaçu: ABPol, 2009. 1
2. Coutinho F. M. B.; Mello I. L.; Maria L. C. S. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** 2003, 13, 1-13.